UC-NRLF
B 4 508 034

Digitized by Google

Buchhandlung u. Antiquarium
von W. J. PEISER (LOUIS MEYER)
BERLIN
Gr. Friedrichs-Str. 102, Ecke d. Georgenstr.
Ankauf einzelner Werke, sowie ganzer Bibliotheken

3, 10x
— 72
Wop b / Ooox

Digitized by Google

Willard B. Rising.

Digitized by Google

Digitized by Google

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

Digitized by Google

LEHRBUCH

DER

CHEMIE

FÜR DEN UNTERRICHT

AUF

UNIVERSITÄTEN, TECHNISCHEN LEHRANSTALTEN
UND FÜR DAS SELBSTSTUDIUM

BEARBEITET

VON

DR. E. F. v. GORUP-BESANEZ.

IN DREI BÄNDEN.

ZWEITER BAND:

ORGANISCHE CHEMIE.

DRITTE,
MIT BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG DER NEUEREN THEORIEN
VOLLSTÄNDIG
UMGEARBEITETE UND VERBESSERTE AUFLAGE.

MIT ZAHLREICHEN IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1868.

Digitized by Google

LEHRBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

FÜR DEN UNTERRICHT

AUF

UNIVERSITÄTEN, TECHNISCHEN LEHRANSTALTEN
UND FÜR DAS SELBSTSTUDIUM

BEARBEITET

VON

DR. E. F. V. GORUP-BESANEZ.

DRITTE,
MIT BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG DER NEUEREN THEORIEN
VOLLSTÄNDIG
UMGEARBEITETE UND VERBESSERTE AUFLAGE.

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1868.

Digitized by Google

QD30
G58
1868
v. 2

Die Herausgabe einer Uebersetzung in französischer und englischer Sprache,
sowie in anderen modernen Sprachen wird vorbehalten.

Digitized by Google

VORWORT ZUR ERSTEN AUFLAGE.

Indem ich den zweiten Band meines Lehrbuches der Chemie hiermit der Oeffentlichkeit übergebe, möge es mir vergönnt sein, die Grundsätze, welche mich bei der Ausarbeitung desselben leiteten, in Kürze darzulegen.

Es giebt wohl kaum einen Zweig der Naturwissenschaften, in welchem „das System" zu grösserer Bedeutung gelangt wäre, wie in der organischen Chemie. Was die organische Chemie Heute ist, ist sie durch die zahlreichen epochemachenden Entdeckungen, die aus der Ausbildung des Systems hervorgewachsen sind. Die Radical- und Typentheorie, die Lehre von der Substitution, selbst aus der Interpretation von Thatsachen grossentheils hervorgegangen, haben den Boden befruchtet, dem gegenwärtig schon so vielverheissende Saaten entsprossen sind. Dieser Sachlage gegenüber die organischen Verbindungen in sogenannte Familien zusammenzufassen, deren Band kein in der chemischen Constitution und den genetischen Beziehungen wurzelndes, sondern ein mehr äusserliches, vielfach auf wenig wesentliche Analogien sich beziehendes ist, scheint mir nicht mehr an der Zeit zu sein. Müssen wir dieses Eintheilungsprincip als Nothbehelf auch heute noch bei jenen Verbindungen anwenden, über deren Constitution bestimmte Anhaltspunkte nicht gewonnen sind, so liegt darin geradezu eine Aufforderung, es da aufzugeben, wo es durch ein rationelleres ersetzt werden kann.

Ich habe demgemäss eine systematische Eintheilung überall da in Anwendung gebracht, wo sie möglich war und alle organischen Verbindungen, über deren chemische Constitution bestimmte Ansichten vorliegen, in der Weise in das System eingereiht, dass als Ausgangspunkt der Eintheilung die Radicale fungiren, die selbst wieder in homologe und genetische Reihen gebracht sind. An die

M 9882

Digitized by Google

Radicale, welche als Factoren der Eintheilung dieselbe Stellung einnehmen, wie die Elemente im ersten Bande dieses Werkes, schliessen sich alle ihre Verbindungen und Derivate in einer gewissen Reihenfolge unmittelbar an, so dass jedes Radical mit seinen Verbindungen eine Gruppe bildet.

Ebenso werden wohl die meisten Chemiker mit mir darin einverstanden sein, dass gegenwärtig eine eingehendere Betrachtung der Typentheorie in einem Lehrbuche der organischen Chemie nicht mehr fehlen darf. Dies zugegeben, kann der Zweck einer solchen aber kein anderer sein, als der, den Leser mit dieser Theorie und ihrer Anwendung vollkommen vertraut zu machen. Man mag über ihre Berechtigung zur Herrschaft denken wie man will, so wird man doch nicht läugnen können, dass sie sich für die Fortbildung der organischen Chemie fruchtbringend erwiesen hat. Es ist gar keine Frage mehr, wenn man den Fortschritten dieser Wissenschaft folgen will, muss man die Typentheorie kennen.

Dies wird aber durch eine bloss historische Betrachtung, oder indem man die Theorie nur im allgemeinen Theile, oder in einem Anhange entwickelt, kaum erreicht werden können, sie muss vielmehr an den Verbindungen selbst demonstrirt, sie muss angewendet werden. Ich habe daher nicht nur im allgemeinen Theile die Grundzüge der Typentheorie in ihrer gegenwärtigen Gestalt eingehender, als dies bisher in Lehrbüchern geschehen ist, entwickelt, wobei ich mich einer Methode bediente, die mir bei meinen Vorlesungen schon seit Jahren gute Dienste leistet, sondern auch im speciellen Theile neben jenen der Radicaltheorie, durchwegs die typischen Formeln, häufig auch bei Formelgleichungen, angewendet.

In Bezug auf die Bedeutung der sogenannten rationellen Formeln schliesse ich mich ganz den Ansichten an, die Kekulé darüber in der Einleitung seines Lehrbuches der organischen Chemie so trefflich entwickelt hat. Es kann nicht genug hervorgehoben werden, dass die typischen Formeln die factische Lagerung der Atome in den Verbindungen weder ausdrücken können noch sollen, dass sie wie rationelle Formeln überhaupt nur ein einfacher Ausdruck sind für die chemische Natur der Verbindungen, ihre Metamorphosen und Spaltungen, so dass man bei aller Uebereinstimmung über diese, in Bezug auf den zweckmässigsten und einfachsten Ausdruck dafür recht wohl verschiedener Meinung sein kann. Ich habe daher der Typentheorie in diesem Lehrbuche so wenig ausschliessliche Geltung eingeräumt, dass ich neben den typischen Formeln überall jene der Radicaltheorie, wo solche vorliegen, aufnahm. Ab-

Digitized by Google

gesehen davon, dass die Typentheorie auf dem Boden der Radicaltheorie wurzelt, hat letztere so wichtige Entdeckungen vermittelt und ist sie so innig mit dem Aufschwunge der organischen Chemie verknüpft, dass man sie ebenso genau kennen muss, wie die Typentheorie, deren Mutter sie ist. Es unterliegt auch gar keinem Zweifel, dass sie viele Beziehungen der organischen Verbindungen ausserordentlich übersichtlich und klar auffasst.

Die Versinnlichung der Basicität oder „Atomigkeit" der Radicale durch über die Formeln gesetzte Kommastriche, halte ich für sehr zweckmässig und das Verständniss der typischen Formeln erleichternd; ich habe sie daher auch überall in Anwendung gebracht. Ebenso habe ich den von Odling und Kekulé entwickelten Ansichten über die gemischten Typen Rechnung getragen, da sie mir ein Fortschritt in der Entwickelung der Typentheorie zu sein scheinen, dagegen konnte ich mich nicht entschliessen, die sogenannten organischen Aequivalente: Ɵ = 12, Θ = 16, S = 32 u. s. w. anzuwenden. Dass C, O, S, Se, Te u. s. w. in organischen Verbindungen stets nur in paaren Atomzahlen auftreten, kann man gelten lassen, ohne deshalb für diese Annahme jenen Ausdruck zu wählen. Wenn C_2 = Ɵ ist, so kann ein Ausdruck für den anderen substituirt werden und es wird in einem Elementar-Lehrbuche derjenige den Vorzug verdienen, der keine Veranlassung zu Missverständnissen giebt. Ich gebe gern zu, dass, wenn man die Typen von der Natur der Elemente selbst ableitet, wie dies Kekulé versucht, die Anwendung der Doppeläquivalente als nothwendige Consequenz erscheint; allein wenn man berücksichtigt, dass dieser Versuch sich ausschliesslich auf dem Gebiete theoretischer Speculationen bewegt, über welche die Discussion noch kaum begonnen, viel weniger geschlossen ist und dass erst dann, wenn die der Typentheorie zu Grunde liegenden Anschauungen sich auch für die anorganische Chemie Geltung werden errungen haben, das Verwirrende dieser Bezeichnungsweise wegfällt, — so wird man in einem Elementar-Lehrbuche billigerweise Bedenken tragen müssen, eine Schreibweise zu adoptiren, deren Vortheile für ein solches Werk mindestens sehr problematisch sind, während ihre Nachtheile offen zu Tage liegen. Denn es ist klar, dass sie den Anfänger an der Bedeutung der Aequivalente gar zu leicht irre macht. Dasselbe gilt von den zweifachen Aequivalenten des Eisens, Platins u. s. w. Ich habe sie überall strenge vermieden.

In der Art der Behandlung bin ich dem Grundsatze gefolgt, zwar einen möglichst vollständigen Ueberblick über das bebaute Feld der Doctrin zu geben, dagegen aber nur jene Verbindungen

bei der Einzelbeschreibung eingehender zu berücksichtigen, die theoretisches oder praktisches Interesse darbieten. Deshalb habe ich die zahlreichen Substitutionsderivate gewöhnlich nur in schematischen Uebersichten gegeben und nur einzelne derselben besonders hervorgehoben. Ich war ferner bestrebt, diejenigen Beziehungen der organischen Verbindungen hervorzuheben, die für die Physiologie und Pharmacie von Bedeutung sind. Allein ich muss, so wie ich es bereits im Vorworte zum ersten Bande gethan, mit aller Entschiedenheit betonen, dass ich ein Elementar-Lehrbuch der Chemie schreiben wollte, welches nur in der Art der Behandlung dem Standpunkte studirender Mediciner möglichst angepasst erschiene. Mein Buch soll daher weder eine pharmaceutische noch eine physiologische Chemie ersetzen, es soll weder eine Pharmacopoe, noch einen Commentar dazu entbehrlich machen, es enthält von Allem dem, was der Studirende in den Vorlesungen über Pharmacie, Pharmacologie, Pathologie oder Physiologie noch zur Genüge zu hören bekommt, wenig oder nichts. Büchern, welche für das medicinisch- und pharmaceutisch-praktische Bedürfniss berechnet sind, will und kann mein Buch keine Concurrenz machen.

Ebensowenig können analytische Methoden in einem Elementar-Lehrbuche eingehendere Berücksichtigung finden. Wenn ich trotzdem am Schlusse des Bandes die Elementaranalyse abhandelte, so möge man dies mehr als eine dem herrschenden Usus dargebrachte Concession, wie als Ausdruck meiner Ueberzeugung ansehen.

Erlangen, im October 1859.

Der Verfasser.

Digitized by Google

VORWORT ZUR ZWEITEN AUFLAGE.

Der Zeitraum, welcher zwischen dem Erscheinen der ersten und dieser zweiten Auflage meines Lehrbuches der organischen Chemie liegt, obgleich ein nur wenige Jahre umfassender, war doch lang genug, um eine gänzliche Umarbeitung des Materials nöthig erscheinen zu lassen. Nicht als ob die leitenden Gesichtspunkte, von welchen ich bei der Bearbeitung der ersten Auflage ausging, sich als unhaltbar erwiesen hätten, oder ein Umschwung im Systeme erfolgt wäre; denn meine damals ausgesprochene Ueberzeugung, dass den der Typentheorie zu Grunde liegenden Anschauungen in der organischen Chemie die nächste Zukunft gesichert sei, hat sich vollständig bewahrheitet, — sondern gerade deshalb, weil diese Anschauungen sich seither so fruchtbringend erwiesen und so allgemeine Geltung erlangt haben, dass es nöthig erschien, ihnen auch da Rechnung zu tragen, wo es früher noch zu gewagt gewesen wäre. In Abschnitten der organischen Chemie, wo noch vor vier Jahren kaum die Bauplätze abgesteckt waren, haben sich nun ganze Reihen stattlicher Bauten erhoben: neue Thatsachen, denen ihre Stellung im Systeme von vornherein gesichert war, wurden in überraschender Anzahl zu Tage gefördert, andere bereits gekannte aber isolirt stehende haben nun ihre richtige Deutung gefunden und konnten ins System eingereiht, wieder anderen eine passendere Stelle darin angewiesen werden.

Um das Gesagte zu erläutern, genügt es, darauf hinzuweisen, dass in dem erwähnten Zeitraume die wichtigen Untersuchungen von A. W. Hofmann über die mehratomigen Basen, die Fortsetzung der Untersuchungen von Würtz über die mehratomigen Alkohole, jene von Cahours über die metallhaltigen Radicale, von Kolbe und Kekulé über die organischen Säuren, die Betrachtungen endlich, welche zur Feststellung des Unterschiedes zwischen Atomigkeit

und Basicität der organischen Säuren und zur theoretischen und experimentellen Begründung desselben führten und zahlreiche andere interessante Arbeiten veröffentlicht wurden.

Alle diese Bereicherungen der Wissenschaft mussten in der neuen Auflage in einer Weise berücksichtigt und dem bereits vorhandenen Material assimilirt werden, welche gestattete, die ursprüngliche räumliche Anlage des Werkes nicht mehr, wie durchaus nöthig, zu überschreiten. Dieses konnte natürlich durch einfache Zusätze nicht erreicht werden, sondern verlangte eine mehr oder weniger vollständige Umarbeitung ganzer Kapitel. Doch zeigt ein Blick in das Buch, wie es jetzt vorliegt, dass ich in Bezug auf Anordnung und Darstellung meinem ursprünglichen Plane treu geblieben bin. Weder fand ich in meinen seitherigen Erfahrungen als Lehrer genügende Gründe, davon abzugehen, noch glaubte ich mich dazu gegenüber dem Beifalle berechtigt, den das Buch in seiner früheren Gestalt zu meiner Freude gefunden.

Die Typentheorie hat seither durch die präcise Feststellung des Begriffs von Atom und Molekül und durch die durchgreifende Anwendung der atomistischen und Volumtheorie auf die organischen Verbindungen unzweifelhaft eine solidere Grundlage gewonnen, denn die typischen Formeln erscheinen nun in atomistische Molekularformeln übersetzt und dadurch einer gewissen Willkürlichkeit entkleidet, als nothwendige Consequenz theoretisch-physikalischer Voraussetzungen. Demungeachtet habe ich auch in dieser Auflage die Symbole ausschliesslich im Sinne der Aequivalentgewichte gebraucht. Die Gründe, welche mir für dieses Verfahren in einem an die anorganische Chemie sich unmittelbar anschliessenden Elementarlehrbuche der organischen Chemie zu sprechen schienen und die ich bereits in meiner Vorrede zur ersten Auflage auseinander gesetzt habe, werden nach meiner Ueberzeugung erst dann ihre Geltung verloren haben, wenn die atomistische Theorie auch bei den anorganischen Verbindungen consequent durchgeführt und damit die nothwendige Einheit hergestellt sein wird. Dem weiter Fortgeschrittenen ist es nach dem im allgemeinen Theile gegebenen Erläuterungen ohnedies ein Leichtes, die gebrauchten Formeln in atomistische Molekularformeln zu verwandeln.

Dass ich endlich den sogenannten „weiter auflösenden“ Formeln nur wenig Berücksichtigung geschenkt habe, wird mir, wie ich hoffe, nur bei wenigen meiner Fachgenossen zum Vorwurfe gereichen. Ohne den Nutzen derselben unter bestimmten Voraussetzungen in einzelnen Fällen läugnen zu wollen, so halte ich doch für gewiss,

dass damit ein Pfad betreten wird, der am Ende nothwendiger Weise dazu führen muss, die Formeln in ihre Elemente aufzulösen, auch lehrt die Erfahrung, dass diese Formeln, welche ein Ausfluss des Bestrebens sind, möglichst viele Beziehungen auszudrücken, in ihrem Erfolge häufig dazu führen, gar nichts mehr auszudrücken, weil sie den Hauptnutzen der Formeln: die Uebersichtlichkeit, völlig vermissen lassen. Da, wo ich in ihnen einen der Uebersichtlichkeit nicht entbehrenden prägnanten Ausdruck für einen wirklichen Fortschritt unserer Erkenntniss zu erblicken glaubte, wie z. B. wo sie dazu dienlich sind, eine Erklärung des verschiedenen Werthes der typischen Wasserstoffatome in den mehratomigen Säuren zu geben, habe ich sie zu benutzen nicht unterlassen.

Erlangen, im Mai 1864.

Der Verfasser.

VORWORT ZUR DRITTEN AUFLAGE.

Das ausserordentliche Anwachsen des Materials: eine Folge der neue Bahnen beschreitenden Entwickelung der organischen Chemie, gestattet in einem Werke, gleich dem vorliegenden, nicht länger, eine, wenn auch nur in Uebersichten zu gebende Vollständigkeit anzustreben; es nöthigt vielmehr, aus der Fülle sich täglich mehrender, durch immer zahlreichere Kräfte zu Tage geförderter neuer Thatsachen, in sorgfältiger Auswahl diejenigen herauszuheben, welche für die Theorien wesentlich, oder für die angewandten Disciplinen besonders wichtig sind. Dabei halte ich es nicht für überflüssig, wiederholt daran zu erinnern, dass ich ein Elementarlehrbuch schreiben wollte; in einem solchen wird man aber Erörterungen theoretischer Controversen, woran die organische Chemie der Gegenwart so reich ist, sicherlich nicht, wohl aber erwarten dürfen, dass die Theorien selbst, die hier eine so hervorragende Bedeutung besitzen, fasslich und zwar genetisch entwickelt sind. Denn die orga-

nische Chemie liefert in unseren Tagen beinahe das ausschliessliche Substrat für alle Bestrebungen, die sogenannten Affinitätswirkungen tiefer zu begründen und aus elementaren Bedingungen abzuleiten.

Obgleich ich die Ueberzeugung vieler Chemiker theile, dass wir ausser der graphischen, eine zum leichten Verständniss völlig geeignete Form der Darstellung der sogenannten „chemischen Structur" vorläufig noch nicht besitzen, so beansprucht doch die erstgenannte Form so ungewöhnlich viel Raum, dass ich darauf verzichten musste, sie durchgreifend anzuwenden. Ich habe sie nur bei der Erläuterung der Theorie selbst und sonst in einzelnen Fällen benutzt. Im mündlichen Unterricht kann durch die Demonstration mittelst passender Modelle nachgeholfen werden.

Die ganze neuere organische Chemie, einschliesslich der Theorie der chemischen Structur, fusst bekanntlich auf atomistisch-molekularen Anschauungen. Betrachtet man die letzteren als eine in sich berechtigte Entwickelungsphase der Wissenschaft und lässt man sie zu Worte kommen, so muss man sich auch der durch sie geschaffenen Zeichensprache: der neueren Atomgewichtssymbole bedienen. Denn die älteren Aequivalentgewichte eignen sich dazu in keiner Weise. Ich habe aus diesem Grunde die letzteren nur mehr in der Einleitung und auch hier nur so weit benutzt, als darin von den neueren Theorien nicht die Rede ist, von da ab aber mich ausschliesslich der neueren Atomgewichte ($C = 12$, $O = 16$, $S = 32$ u. s. w.) bedient. Dass der angehende Chemiker mit dieser immer mehr zu allgemeinerer Anerkennung gelangenden Zeichensprache sich ebenso bekannt machen muss, wie mit den älteren Aequivalenten, wird wohl selbst von dem hartnäckigsten Gegner der neueren Theorien zugestanden werden müssen.

Erlangen, im November 1868.

Der Verfasser.

Digitized by Google

Inhaltsverzeichniss.

	Seite
Einleitung	1
Zusammensetzung der organischen Verbindungen	3
Bestandtheile organischer Verbindungen u. Gruppirung derselben	5
Constitution der organischen Verbindungen	—
Theorie der organischen Radicale	10
Lehre von der Substitution	17
Theorie der Typen von Williamson und Gerhardt	19
Theorie der chemischen Structur	37
Homologe und heterologe Reihen	49
Physikalische Verhältnisse organischer Verbindungen	50
a. Siedepunktsregelmässigkeiten homologer Verbindungen	—
b. Volumenverhältnisse organischer Verbindungen	51
c. Verhalten der organischen Verbindungen gegen den polarisirten Lichtstrahl	53
Allgemeine Eigenschaften organischer Verbindungen	54
Gesetzmässigkeiten bei der Einwirkung chemisch wirksamer Stoffe auf organische Verbindungen	—
Einwirkung des Sauerstoffs	—
„ des Chlors, Broms und Jods	55
„ der Salpetersäure	57
„ der salpetrig. Säure	—
„ der Schwefelsäure	58
„ der Phosphorsäure	59
„ des Phosphorchlorids	60
„ des Wasserstoffs *in statu nascendi*	—
Einwirkung des Schwefelwasserstoffs	61
Einwirkung des Jodwasserstoffs	62
„ der unterchlorigen u. chlorigen Säure	—
„ der Alkalimetalle u. des Zinks	63
„ der kaustischen Alkalien	—
„ des Ammoniaks	64
„ der Wärme	65
„ des Lichtes	66
„ des Stromes	—
Spontane Zersetzung organischer Stoffe	67
Gährung, Fäulniss, Verwesung	—
Synthese organisch. Verbindungen	71
Nomenclatur und Classification der organischen Verbindungen	73
Radicale	—
Organische Säuren	—
Anhydride	76
Organische Basen	77
Alkohole	82
Aether	83
Zusammengesetzte Aether	84
Haloïdäther	85
Aethersäuren	—
Sulfäther	86
Mercaptane	87
Hydrüre	—
Aldehyde	—
Ketone oder Acetone	88
Amide	89
Imide	91
Anilide	—
Nitrile	—
Aminsäuren	92
Aetheraminsäuren	93
Amidosäuren	—
Sulfonsäuren	94
Andere Gruppen	95

Digitized by Google

			Seite
Tabelle	I.	Typus Wasserstoff	98
„	II.	„ Chlorwasserstoff	99
„	III.	„ Wasser, primäre Form	100
„	IV.	„ „ secundäre Form	101
„	V.	„ „ tertiäre Form	102
„	VI.	„ „ quaternäre Form	103
„	VII.	„ Schwefelwasserstoff	104
„	VIII.	„ Ammoniak, primäre Form	105
„	IX.	„ „ secundäre Form	106
„	X.	„ „ tertiäre Form	107
„	XI.	„ Wasserstoff-Wasser, Chlorwasserstoff-Wasser	108
„	XII.	„ Ammoniak-Wasser	109
„	XIII.	„ Phosphorwasserstoff, Arsen-, Antimonwasserstoff	110
„	XIV.	„ Phosphorwasserstoff-Wasser	111

Specieller Theil.

Erster Abschnitt.

A. Einatomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

Erste Reihe.

	Seite
Allgemeines	112
Verbindungen der Alkoholradicale	113
Methylverbindungen	116
Methylalkohol	—
Derivate des Methylalkohols	118
Methylschwefelsäure	—
Schwefelsäure-Methyläther	119
Salpetersäure-Methyläther	—
Salpetrigsäure-Methyläther	—
Haloïdäther des Methyls	120
Methylchlorür	—
Methylbromür	—
Methyljodür	—
Methylfluorür	—
Methyläther	121
Sulfoderivate des Methyls	122
Methyl-Mercaptan	—
Methylsulfür	—
Methylsulfonsäure	123
Methylamin	124
Dimethylamin	125
Trimethylamin	126
Tetramethyliumoxydhydrat	127
Trimethylphosphin	128
Tetramethylphosphoniumhydroxyd	129
Arsenmonomethyl	132
Arsendimethyl	133
Arsentrimethyl	134
Tetramethylarsoniumhydroxyd	—
Trimethylstibin	135
Tetramethylstiboniumhydroxyd	—
Methylnatrium	136
Zinkmethyl	136
Mercuromethyl	137
Mercurodimethyl	—
Magnesiummethyl	—
Bortrimethyl	—
Zinnmethyle	138
Siliciummethyl	—
Bleimethyle	—
Tellurmethyl	139
Freies Methyl, Dimethyl	—
Grubengas	140
Chloroform	—
Bromoform	142
Jodoform	—
Weitere substituirte Methylderivate	—
Aethylverbindungen	143
Aethylalkohol	—
Geistige Getränke	147
Derivate des Aethylalkohols	149
Aethylschwefelsäure	—
Schwefelsäure-Aethyläther	150
Salpetersäure-Aethyläther	—
Salpetrigsäure-Aethyläther	151
Borsäure-Aethyläther	—
Kieselsäure-Aethyläther	152
Aethylchlorür	—
Aethyljodür	153
Aethylbromür	—
Aethyläther	—
Aethyl-Methyläther	157
Kaliumäthylat	—
Aethylmercaptan	—
Aethylsulfür	158

Digitized by Google

	Seite
Triäthylsulfinjodür	159
Triäthylsulfinhydroxyd	—
Aethylsulfokohlensäure	—
Aethylsulfonsäure	160
Aethylamin	—
Diäthylamin	161
Triäthylamin	—
Tetráthyliumoxydhydrat	—
Triäthylphosphin	162
Tetrāthylphosphoniumhydroxyd	163
Arsendiäthyl	—
Arsentriäthyl	164
Tetrāthylarsoniumhydroxyd	—
Antimontriäthyl	165
Stibäthyliumhydroxyd	—
Aethylkalium	166
Aethylnatrium	—
Zinkäthyl	—
Hydrargyräthyle	167
Quecksilberdiäthyl	—
Magnesiumäthyl	—
Wismuthtriäthyl	—
Aluminiumäthyl	168
Bortriäthyl	—
Stanndiäthyl	—
Stanntriäthyl	169
Stanntetrāthyl	—
Bleitriäthyl	170
Bleitetrāthyl	—
Telluräthyl	—
Siliciumäthyl	171
Diäthyl	172
Gechlorte Derivate der Aethylverbindungen	—
Propylverbindungen	174
Propylalkohol	—
Propylschwefelsäure	175
Isopropylalkohol	—
Propylamin	—
Butylverbindungen	177
Butylalkohol	—
Butylchlorür	178
Butylbromür	—
Butyljodür	—
Butylhydrür	—
Butylmercaptan	—
Dibutyl	—
Isobutylalkohol	—
Tertiärer Pseudobutylalkohol	179
Amylverbindungen	—
Amylalkohol	—
Amyläther	181
Amylmethyläther	—
Amyläthyläther	—
Salpetersäure-Amyläther	—
Salpetrigsäure-Amyläther	—
Kohlensäure-Amyläther	182
Borsäure-Amyläther	—
Kieselsäure-Amyläther	—
Amylschwefelsäure	—
Amylphosphorsäure	182
Amylphosphorige Säure	—
Diamylphosphorige Säure	—
Amylchlorür	—
Amyljodür	183
Amylbromür	—
Zusammengesetzte Aether des Amyls	—
Amylsulfür	—
Amylmercaptan	—
Amylsulfonsäure	184
Ammoniakbasen des Amyls	—
Amylamin	—
Verbindungen des Amyls mit Phosphor und Metallen	185
Diamyl	—
Aethylamyl	186
Butylamyl	—
Amylwasserstoff	—
Isoamylalkohol	—
Caproylverbindungen	187
Caproylalkohol	—
Derivate des Caproylalkohols	188
Isocaproylalkohol	—
Heptylverbindungen	—
Heptylalkohol	—
Heptylhydrür	189
Heptylchlorür	—
Heptyljodür	—
Essigsäure-Heptyläther	—
Caprylverbindungen	190
Caprylalkohol	—
Derivate des Caprylalkohols	—
Pelargylverbindungen	—
Pelargylhydrür	—
Rutylverbindungen	—
Laurylverbindungen	—
Cocylverbindungen	—
Myrylverbindungen	—
Cetylverbindungen	191
Cetylalkohol	—
Cetyläther	—
Aethylcetyläther	192
Amylcetyläther	—
Zusammengesetzte Aether und Aethersäuren des Cetyls	—
Cetylschwefelsäure	—
Cetylchlorür	—
Cetylbromür	—
Cetyljodür	—
Cetylsulfür	193
Cetylmercaptan	—
Tricetylamin	—
Cerylverbindungen	—
Cerylalkohol	—
Myricylverbindungen	194
Myricylalkohol	—

Säureradicale $C_nH_{2n-1}O$.

Allgemeines	195

	Seite
a. Flüchtige und eigentliche Fettsäuren	196
Formylverbindungen	201
Formylsäure	—
Ameisensaure Salze	204
Zusammengesetzte Aether der Ameisensäure	—
Acetylverbindungen	206
Acetylsäure	—
Essig	208
Essigsaure Salze	210
Derivate der Essigsäure	212
Zusammengesetzte Aether der Essigsäure	—
Essigsaures Methyl	213
„ Aethyl	—
„ Amyl	215
Aldehyd, Acetylhydrür	—
Aldehyd-Ammoniak	217
Thialdin	—
Acetal	218
Acetylchlorür	—
Acetylbromür	—
Essigsäureanhydrid	—
Acetylsuperoxyd	219
Thiacetsäure	220
Acetylsupersulfid	—
Sulfaldehyd	—
Acetamid	—
Aceton	221
Acetopyrophosphorige Säure	224
Acetopyrophosphorsäure	—
Gechlorte und gebromte Derivate der Acetylverbindungen	—
Propionylverbindungen	225
Propionsäure	226
Propionsaure Salze	227
Zusammengesetzte Aether der Propionsäure	—
Propionylhydrür, Propylaldehyd	—
Propylal	228
Propionylchlorür	—
Propionamid	—
Propionsäureanhydrid	—
Propionon	—
Butyrylverbindungen	—
Butyrylsäure	—
Buttersaure Salze	230
Zusammengesetzte Aether der Buttersäure	—
Butyraldehyd, Butyrylhydrür	231
Butyral	232
Butyron	—
Butyrylchlorür	—
Buttersäureanhydrid	—
Butyramid	233
Thiobuttersäure	—
Isobuttersäure	—
Valerylverbindungen	234
Valerylsäure, Valeriansäure	—
Valeriansaure Salze	235
Zusammengesetzte Aether der Valeriansäure	—
Valeraldehyd	236
Valeron	—
Valerylchlorür	237
Valeramid	—
Substitutionsproducte der Valerylreihe	—
Isovaleriansäure	—
Capronylverbindungen	238
Capronylsäure	—
Capronsaure Salze	—
Zusammengesetzte Aether der Capronsäure	—
Capronsäureanhydrid	239
Capron	—
Isocapronsäuren	—
Oenanthylverbindungen	—
Oenanthylsäure	—
Oenanthylsaure Salze	—
Oenanthylsäure-Aethyläther	240
Oenanthol	—
Oenanthylsäure-Anhydrid	—
Oenanthylamid	—
Oenanthon	—
Methylönanthon	241
Caprylverbindungen	—
Caprylsäure	—
Caprylsaure Salze	—
Caprylsäure-Anhydrid	—
Pelargonylverbindungen	—
Pelargonylsäure	242
Caprinylverbindungen	—
Caprinylsäure	—
Caprinsaure Salze	243
Methylcaprinon	—
Caprinamid	—
b. Eigentliche fette Säuren	—
Laurylsäure	—
Myristylsäure	244
Palmitylsäure	—
Palmitinsaures Cetyl	245
Stearylsäure	246
Bassinsäure	247
Cerotylsäure	—
Melissylsäure	—
Hyänasäure	248
Arachinsäure	—
Behensäure	—
Theoretisches	—
Schema, die Hauptverbindungen der Radicale $C_n H_{2n+1}$ und $C_n H_{2n-1} O$ enthaltend	250
Anhang: Wachsarten	252

Digitized by Google

Einatomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

Zweite Reihe.

	Seite
Allgemeines	254
a. Verbindungen der Alkoholradicale	258
Vinylverbindungen	—
Vinylalkohol	—
Allylverbindungen	—
Allylalkohol	—
Allyläther	259
Zusammengesetzte Aether und Aethersäuren des Allyls	—
Allylchlorür	260
Allyljodür	—
Allylbromür	—
Allylsulfür	—
Allylmercaptan	261
Allylamin, Triallylamin u. s. w.	—
Hydrargyrallyl	—
Diallyl	—
b. Verbindungen der Säureradicale	261
Acrylverbindungen	—
Acrylsäure	262
Acrylaldehyd, Acroleïn	263
Crotonsäure	264
Isocrotonsäure	265
Angelicasäure	266
Angelicasäure-Anhydrid	—
Methylcrotonsäure	—
Pyroterebinsäure	267
Aethylcrotonsäure	—
Hypogäasäure	268
Oelsäure	—
Oelsaure Salze	270
Damalursäure	—
Cimicinsäure	—
Döglingsäure	—
Erucasäure	—

Zweiter Abschnitt.

B. Mehratomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

Erste Reihe.

Zweiatomige Alkohole von der allgemeinen Formel $\left.\begin{matrix}C_n H''_{2n} \\ H_2\end{matrix}\right\} O_2$.

Theorie der mehratomigen Alkohole	272
a. Verbindungen der Alkoholradicale.	
Methylenverbindungen	278
Methylenjodür	—
Essigsäure-Methylenäther	279
Dimethylenoxyd	—
Methylensulfür	—
Dimethylensulfid	280
Methylendisulfonsäure	—
Aethylenverbindungen	—
Freies Aethylen	281
Aethylenchlorid	—
Aethylenbromid	282
Aethylenjodid	283
Essigsäure-Aethylenäther	—
Einfach Essigsäure-Aethylenäther	284
Aethylenalkohol	—
Aethylenoxychlorür	285
Aethylenoxybromür	—
Aethylenacetyloxychlorür	—
Aethylenäther	286
Diäthylenoxyd	—
Gemischte Aethylenäther	—
Aethylensulfid	287
Aethylensulfhydrat	—
Aethylenoxyhydrosulfid	288
Diäthylensulfid	—
Aethylendiamin	289
Diäthylendiamin	—
Triäthylendiamin	290
Triamine und Tetramine des Aethylens	—
Oxyäthylenbasen	291
Phosphor- und Arsenbasen des Aethylens	292
Aethylenschwefelsäure	—
Aethylendisulfonsäure	—
Isäthionsäure	293
Taurin	—
Aethionsäure	294
Aethionsäureanhydrid	—
Polyäthylenalkohole	—
Substitutionsderivate der Aethylenverbindungen	296

Digitized by Google

	Seite
Propylenverbindungen	297
Freies Propylen	—
Propylenalkohol	298
Propylenäther	299
Essigsäure-Propylenäther	—
Propylenchlorür	—
Propylenbromür	300
Propylenjodür	—
Propylenoxychlorür	—
Propylensulfür	—
Propylendisulfonsäure	—
Substitutionsderivate des Propylens	301
Butylenverbindungen	—
Freies Butylen	—
Butylenalkohol	302
Essigsäure-Butylenäther	—
Butylenchlorür	—
Butylenbromür	—
Amylenverbindungen	—
Freies Amylen	—
Amylenalkohol	303
Amylenäther	—
Essigsäure-Amylenäther	—
Amylenchlorür	—
Amylenbromür	—
Amylenoxychlorür	—
Höhere Glieder der Reihe	304
Hexylen etc.	—

b. Verbindungen der Säureradicale.

1. Milchsäurereihe	304
Allgemeines	—
Glycolylverbindungen	306
Glycolsäure	—
Glycolsäureanhydrid	308
Diglycolsäure	—
Diglycoläthylensäure	309
Ammoniakderivate der Glycolsäure	—
Amidoglycolsäure, Glycocoll	—
Methylglycin, Sarkosin	311
Aethylglycin	312
Glycolamid	—
Diglycolamidosäure	—
Triglycolamidosäure	—
Monosulfoglycolsäure	313
Glycolschweflige Säure	—
Lactylverbindungen	—
Aethylidenmilchsäure, Gährungsmilchsäure	314
Milchsaure Salze	315
Aether der Milchsäure	317
Gemischte Milchsäuren	318
Milchsäureanhydrid	319
Lactylchlorür	—
Ammoniakderivate der Milchsäure	—
Amidomilchsäure	320

	Seite
Lactamid	320
Aethyllactamid	321
Lactäthylamid	—
Monosulfomilchsäure	—
Lactylschweflige Säure	—
Dilactylsäure	—
Aethylenmilchsäure, Fleischmilchsäure	—
Fleischmilchsaure Salze	322
Butilactylverbindungen	324
Butilactinsäure	—
Amidobutilactinsäure	325
Valerolactylverbindungen	—
Valerolactinsäure	326
Amidovalerolactinsäure	—
Leucylverbindungen	—
Leucinsäure	—
Amidoleucinsäure	327
Leucinimid	328
Dimethoxalsäure	329
Aethomethoxalsäure	—
Diäthoxalsäure	—
2. Oxalsäurereihe	329
Allgemeines	—
Oxalylverbindungen	331
Oxalsäure	—
Oxalsaure Salze	333
Aether und Aethersäuren der Oxalsäure	335
Glyoxal	—
Glyoxalsäure	336
Oxamid	337
Oxaminsäure	338
Desoxalsäure	—
Malonylverbindungen	339
Malonsäure	—
Amidamalonsäure	340
Succinylverbindungen	341
Bernsteinsäure	—
Bernsteinsaure Salze	344
Aether und Aethersäuren der Bernsteinsäure	—
Bernsteinsäureanhydrid	—
Succinylchlorür	345
Succinamid	—
Succinaminsäure	—
Succinimid	—
Sulfobernsteinsäure	346
Substitutionsderivate der Bernsteinsäure	—
Pyrotartrylverbindungen	347
Brenzweinsäure	—
Brenzweinsäureanhydrid	348
Substitutionsproducte der Brenzweinsäure	—
Lipinsäure	—
Adipinsäure	—
Pimelinsäure	349
Korksäure	—

	Seite
Azelainsäure	349
Sebacinsäure	—
Brassylsäure	—
Roccellsäure	—

Anhang.

Pflanzensäuren.

Aepfelsäure	351
Aepfelsaure Salze	352
Ammoniakderivate	354
Malamid	—
Asparagin	—
Asparaginsäure	355
Weinsäure	356
Weinsaure Salze	358
Weinsaure Doppelsalze	359
Traubensäure	361
Antiweinsäure	362
Isomere Säuren	363
Citronensäure	364
Fumarsäure	366
Maleïnsäure	367
Citraconsäure	368
Itaconsäure	—
Mesaconsäure	—
Aconitsäure	370

Dreiatomige Alkohole.

Glycerylverbindungen	373
Glycerin	—
Verbindungen mit Säuren	376
Glyceride	—
Salpetersäuretriglycerid	378
Essigsäureglyceride	—
Buttersäureglyceride	379
Palmitinsäureglyceride	—
Stearinsäureglyceride	380
Oelsäureglyceride	—
Aethersäuren des Glycerins	381
Glycerinschwefelsäure	—
Glycerinphosphorsäure	—
Natürlich vorkommende Fette	382
Pflanzenfette	383
Thierfette	386
Wichtigere Zersetzungen der Fette	387
Veränderungen der Fette an der Luft	390
Glycerylchlorür	391
Glycerylbromür	—
Glyceryloxychlorür	—
Glyceryloxychlorid	392
Glycidverbindungen	—
Glycidäther, salzsaurer	393
Glyceryltrisulfhydrat	—
Glyceryldisulfhydrat	394
Glycerylmonosulfhydrat	—
Glycerinsulfonsäuren	—
Ammoniakderivate	395
Polyglycerylalkohole	—
Glycerinsäure	396

Vieratomige und polyatomige Alkohole.

Acetylen	398
Allylen	399
Crotonylen	—
Valerylen	—
Erythrit	—
Mannit	400
Quercit	403
Pinit	403

Anhang:

Schleimsäure	—
Pyroschleimsäure	404
Zuckersäure	405

Bisher isolirt stehende mehratomige Säuren.

Chelidonsäure	406
Mekonsäure	—
Komensäure	407
Pyrokomensäure	—
Krokonsäure	408
Rhodizonsäure	—
Leukonsäure	—

Dritter Abschnitt.

Haloidradicale.

Cyanverbindungen	410
Freies Cyan, Dicyan	—
Cyanwasserstoffsäure	411
Cyanmetalle	414

Digitized by Google

	Seite
Doppelcyanmetalle	417
Haloïdäther des Cyans	418
Cyansäure	421
Thiocyansäure	422
Thiocyansäure-Allyläther	424
Thiosinnamin	425
Chlorcyan	426
Bromcyan	—
Jodcyan	—
Cyanursäure	—
Cyanursäure-Aether	427
Knallsäure	—
Fulminursäure, Isocyanursäure	428
Mellanverbindungen	429
Metallhaltige Haloidradicale	—
Ferrocyanverbindungen	—
Ferrocyanmetalle	430
Ferrocyanwasserstoffsäure	432
Ferridcyanmetalle	—
Ferridcyanwasserstoffsäure	433
Platinocyanmetalle	—
Platinocyanwasserstoffsäure	434
Nitroprussidnatrium	—
Carbonylverbindungen	435
Carbonylchlorür	436
Harnstoff	—
Zusammengesetzte Harnstoffe	440
Carbaminsäure	443
Biuret	—
Kohlenoxysulfid	444
Aethylsulfokohlensäure	—

Vierter Abschnitt.

Aromatische Verbindungen.

Kohlenwasserstoffe.

Benzol	448
Chlor-, Brom- und Jodsubstitutionsproducte des Benzols	449
Monochlorbenzol	—
Oxyderivate des Benzols	450
Monoxybenzol	—
Phenolkalium	452
Phenylmethyläther. Anisol	—
Bioxybenzol	—
Guajacol	453
Hydrochinon	454
Chinon	—
Chinhydron	—
Resorcin	—
Trioxybenzol	455
Phloroglucin	456
Sulfoderivate des Benzols und Phenols	—
Monothiobenzol	457
Benzolsulfid	—
Nitro- und Amidoderivate des Benzols und Phenols	458
Nitrobenzol	459
Dinitrobenzol	—
Trinitromonoxybenzol, Trinitrophenol	—
Amidobenzol, Anilin	460
Diamidobenzol	463
Azo- und Diazoderivate des Benzols	—
Homologe des Benzols	465
Methylbenzol. Toluol	468
Chlor- Brom- und Jodsubstitutionsproducte des Toluols	469
Monochlortoluol	—
Benzylchlorür	469
Oxy- und Sulfoderivate des Toluols	—
Monoxytoluol	—
Bioxytoluol	470
Homobrenzcatechin	—
Kresol	—
Orcin	472
Orceïn	473
Nitro- und Amidoderivate des Toluols	—
Nitrotoluol	—
Amidotoluol	474
Diamidotoluol	—
Dimethylbenzol. Xylol	—
Monoxyxylol	475
Phlorol	476
Monothioxylol	—
Diamidoxylol	477
Aethylbenzol	—
Phloron	—
Trimethylbenzol	—
Mesitylol. Mesitylen	478
Pseudocumol	479
Cumol. Propylbenzol	—
Methyläthylbenzol	—
Cymol	—
Thymol	480
Amylbenzol	—
Amylmethylbenzol	481
Dimethyl-Propylbenzol	—
Diphenyl	—
Ditoluol	—
Dixylyl	—
Phenylcyanür	—
Isophenylcyanür	—

Digitized by Google

Aromatische Alkohole und aromatische Säuren.

Seite

I. Aromatische Alkohole.

Benzylalkohol 483
Benzyläther . . . . —
Zusammengesetzte Aether des Benzylalkohols . . . . . . —
Benzylchlorür . . . . —
Benzylcyanür 484
Benzylbromür . . . . —
Benzylsulfhydrat . . . . . . —
Benzylsulfid . . . . —
Dibenzyl . . . . —
Tolylalkohol . . . . —
Essigsaurer Tolyläther 485
Chlortolyl . . . . —
Tolylsulfhydrat . . . . —
Ditolyl . . . . —
Cymylalkohol . . . . —
Cymylchlorür 486
Styrylalkohol . . . . —

II. Aromatische Säuren.

Einatomige Monocarbonsäuren.

Säuren von der allgemeinen Formel $C_n H_{2n-8} O_2$ 489
Benzoësäure 493
Benzoësaure Salze 495
Benzoylchlorür 496
Benzoësäure-Anhydrid . . . . —
Benzoylsuperoxyd 497
Thiobenzoësäure . . . . —
Benzoylhypersulfid . . . . . . —
Benzamid . . . . —
Benzaldehyd. Bittermandelöl . 498
Derivate des Bittermandelöls . 500
Benzoketon 502
Hippursäure . . . . —
Benzoglycolsäure 504
Benzomilchsäure 505
Chlorbenzoësäure 506
Nitrobenzoësäure . . . . . . —
Azobenzoësäure . . . . —
Dinitrobenzoësäure 507
Benzoëschwefelsäure 508
Toluylsäure . . . . —
Aldehyd derselben 509
Alphatoluylsäure . . . . —
Säuren von der Formel $C_9 H_{10} O_2$. 510
Alphaxylylsäure . . . . —
Xylylsäure . . . . —
Mesitylensäure . . . . —
Aethylbenzoësäure 511
Homotoluylsäure . . . . . . —
Cuminsäure 512
Cuminol . . . . —
Homocuminsäure 513

Seite
Säuren von der allgemeinen Formel $C_n H_{2n-10} O_2$ 513
Zimmtsäure 514
Zimmtsäure-Styryläther 516
Aldehyd der Zimmtsäure . . . —
Styrol 517
Atropasäure und Isatropasäure —

Zweiatomige Monocarbonsäuren.

Säuren von der allgemeinen Formel $C_n H_{2n-8} O_3$ 518
Salicylsäure 519
Salicylsaure Salze 520
Salicylsäure-Methyläther . . . 521
Methylsalicylsäure 522
Salicylige Säure . . . . —
Salicylsäureanhydrid 524
Salicylaminsäure . . . . —
Nitrosalicylsäure 525
Oxybenzoësäure 526
Derivate derselben . . . . . . —
Amidobenzoësäure . . . . . . —
Diamidobenzoësäure 527
Diazobenzoë-Amidobenzoësäure —
Oxybenzaminsäure . . . . . . —
Paraoxybenzoësäure 528
Methylparaoxybenzoësäure. Anissäure . . . . —
Aldehyd derselben 530
Anisalkohol . . . . —
Amidoparaoxybenzoësäure . . —
Oxydracylaminsäure . . . . . —
Cresotinsäure 531
Mandelsäure 532
Amidotoluylsäure . . . . . . —
Xyletinsäure 533
Phloretinsäure . . . . —
Phenylmilchsäure 534
Melilotsäure 535
Tropasäure . . . . —
Hydroparacumarsäure . . . . —
Oxycuminsäure 536
Amidocuminsäure . . . . . . —
Thymotinsäure . . . . —
Säuren von der allgemeinen Formel $C_n H_{2n-10} O_3$ 537
Phenyloxyacrylsäure . . . . —
Cumarsäure . . . . —

Zweiatomige Dicarbonsäuren.

Hydrophtalsäure 538
Hydroterephtalsäure 539
Phtalsäure . . . . —
Terephtalsäure 540

	Seite
Isophtalsäure	540
Mesidinsäure	541
Uvitinsäure	—
Isuvitinsäure	—
Insolinsäure	—

Dreiatomige Monocarbonsäuren.

Protocatechusäure	542
Oxysalicylsäure	543
Hypogallussäure	—
Umbellsäure	—
Hydrokaffeesäure	—
Kaffeesäure	—
Ferulasäure	544
Eugetinsäure	—

Dreiatomige Dicarbonsäuren.

Oxyterephtalsäure	—
Trimesinsäure	—

Vieratomige Monocarbonsäuren.

Gallussäure	545
Ellagsäure	546

Fünfatomige Monocarbonsäuren.

Chinasäure	546
Flechtensäuren	547
Orsellinsäure	—
Orsellsäure	—
Erythrinsäure	548
Evernsäure	—
Everninsäure	549
Usninsäure	—
Vulpinsäure	—
Oxatolylsäure	—
Cetrarsäure	—
Chrysophansäure	—
Naphtalin	550
Naphtylamin und Naphtalinfarbstoffe	551
Chlornaptalinsäure	—
Naphtylphenol	552
Dioxynaphtol	—
Naphtenalkohol	—
Chrysen	—
Anthracen	—
Indigogruppe	553
Indigblau	—
Indigweiss	—
Indigosulfonsäuren	554
Isatin	—
Isatinsäure	—
Dioxindol	—
Oxindol	555
Indol	—
Isatid	556
Indican	—

Fünfter Abschnitt.

Organische Verbindungen unbekannter Constitution.

Erste Gruppe.

Kohlehydrate	557
Cellulose	558
Pyroxylin	559
Amylum	560
Xyloidin	563
Inulin	—
Lichenin	564
Paramylon	—
Glycogen	—
Gummiarten	565
Arabisches Gummi	—
Dextrin	566
Bassorin	—
Pflanzenschleim	567
Zucker	—
Traubenzucker	568
Rohrzucker	574
Trehalose	576
Mycose	577
Melezitose	—
Melitose	—
Milchzucker	577
Inosit	579
Scyllit	—
Sorbit	580
Anhang. Pectinstoffe	581

Zweite Gruppe.

Glucoside.

Salicin	583
Populin	585
Arbutin	586
Phloridzin	587
Quercitrin	588
Aesculin	—
Maclurin	—
Phillyrin	—
Convolvulin	589
Jalappin	—
Cyclamin	—
Solanin	—
Amygdalin	590
Myronsäure	591

Seite
Chitin 592
Gerbstoffe . . . . —
Galläpfelgerbsäure 593
Catechugerbsäure 594
Catechusäure . . . . —
Kinogerbsäure 595
Chinagerbsäure . . . . —
Kaffeegerbsäure . . . . —
Chinovagerbsäure . . . . —
Ratanhiagerbsäure . . . . . . —
Filixgerbsäure . . . . —
Granatwurzelgerbsäure . . . . —

Dritte Gruppe.

Krystallisirbare Bitterstoffe und ähnliche indifferente Verbindungen.

Aloïn 597
Antiarin 598
Athamanthin . . . . —
Oroselin . . . . —
Laserpitin . . . . —
Peucedanin 599
Pikrotoxin . . . . —
Santonin . . . . —
Cantharidin . . . . —
Larixin 600
Umbelliferon . . . . —

Vierte Gruppe.

Chromogene und Farbstoffe.

Pflanzliche Farbstoffe 603
a. Farbstoffe und Chromogene der Flechten . . . . —
Flechtensäuren 604
Orseille. Cudbear. Persio. . . . —
Farbstoff des Lackmus . . . . . —
Farbstoffe des Krapps 605
Rubierythrinsäure . . . . . . —
Alizarin . . . . —
Purpurin 606
Farbstoffe des Campechenholzes . —
Hämatoxylin . . . . —
Hämateïn 607
Farbstoffe des Sandelholzes . . . —
Santalin . . . . —
Farbstoffe des Safflors 608
Safflorgelb . . . . —
Carthamin . . . . —
Drachenblut . . . . —
Alkanna . . . . —
Rottlerafarbstoff . . . . —
Chicaroth, Carajura . . . . . . —
Purrée 609
Styphninsäure . . . . —
Farbstoffe der Curcuma . . . . —
Quercitron . . . . —
Wau . . . . —

Seite
Mangostin 610
Gummi Guttae . . . . —
Orlean . . . . —
Weitere gelbe Pigmente . . . . —
Indigo . . . . —
Chlorophyll 611
b. Thierische Farbstoffe 612
Cochenillefarbstoff . . . . . . —
Kermes 613
Lack-Lack . . . . —

Fünfte Gruppe.

Aetherische Oele.

Sauerstofffreie ätherische Oele . 616
I. Camphene . . . . —
Terpentinöl . . . . —
Terpin 617
Flüssiges Terpentinölhydrat . . —
Terebinsäure 618
Terebentilsäure . . . . —
Camphresinsäure . . . . —
Weitere sauerstofffreie ätherische Oele 620
Rosenöl . . . . —
Steinöl . . . . —
II. Sauerstoffhaltige ätherische Oele —
1. Flüssige . . . . —
2. Camphorarten 623
Gewöhnlicher Camphor . . . —
Optisch differente Modificationen des Camphors 625
Borneocamphor etc. 626
Menthencamphor 627
Cumarin 628
III. Schwefelhaltige ätherische Oele 629
IV. Gährungsöle . . . . —

Sechste Gruppe.

Harze.

I. Balsame und Weichharze . . 632
Terpentin . . . . —
Perubalsam 633
Tolubalsam 634
Storax . . . . —
Copaivabalsam . . . . —
II. Hartharze . . . . —
Benzoëharz . . . . —
Gummilack 635
Harz von Ficus rubiginosa . . —
Copal 636
Dammaraharz . . . . —
Guajakharz . . . . —
Jalappenharz 637
Scammonium . . . . —
Weitere Harze . . . . —
III. Schleimharze 638
Asa foetida . . . . —

	Seite
Weitere Schleimharze	638
Kautschuk	639
Gutta-Percha	640
IV. Fossile Harze	—
Bernstein	—
Asphalt und Bitumen	641
Weitere fossile Harze	642
Den Harzen sich anschliessende Verbindungen	—
Cholesterin	—
Ambraïn	644
Castorin	—

Siebente Gruppe.

Alkaloïde und sonstige organische Basen unbekannter Constitution.

I. Flüchtige Alkaloïde	646
Coniin	—
Nicotin	648
Sparteïn	—
II. Nichtflüchtige Alkaloïde	649
Alkaloïde des Opiums	—
Morphin	650
Codeïn	651
Narcotin	652
Weitere Opiumalkaloïde	653
Alkaloïde der Cinchoneen	—
Chinin	654
Cinchonin	655
Chinidin	656
Cinchonidin	—
Aricin	657
Alkaloïde der Strychneen	—
Strychnin	—
Brucin	658
Alkaloïde d. Harmalasamen	659
Harmalin	—
Harmin	—
Alkaloïde der Ranunculaceen und Colchiceen	660
Veratrin	—
Vereinzelt stehende Alkaloïde	—
Atropin	—
Lycin	661
Cocaïn	—
Ecgonin	—
Physostigmin	662
Berberin	—
Piperin	—
Piperidin	—
Sinapin	663
Pyridinbasen	—
Pyridin	—
Picolin	665
Lutidin	—
Collidin	—
Parvolin	—
Chinolinbasen	—
Chinolin	—
Lepidin	665
Cryptidin	—

Achte Gruppe.

Amidartige stickstoffhaltige Verbindungen.

Glycocyamin	666
Glycocyamidin	667
Kreatin	—
Kreatinin	668
Xanthin	669
Theobromin	670
Caffeïn	671
Praktische Bemerkungen über Thee und Kaffee	672
Guanin	673
Guanidin	674
Methyluramin	—
Sarkin	675
Allantoin	—
Tyrosin	677
Cystin	678
Cerebrin	679
Lecithin	—
Protagon	680

Neunte Gruppe.

Stickstoffhaltige Säuren des thierischen Organismus.

Harnsäure	680
Harnsaure Salze	681
Zersetzungsproducte der Harnsäure	682
Alloxan	683
Alloxantin	684
Parabansäure	—
Oxaluramid	686
Murexid	—
Barbitursäure	—
Weitere Zersetzungsproducte	—
Kynurensäure	688
Inosinsäure	—
Säuren der Galle	689
Glykocholsäure	—
Taurocholsäure	691
Cholsäure	692
Choloïdinsäure	—
Dyslysin	693
Hyoglykocholsäure	—
Hyotaurocholsäure	694
Lithofellinsäure	—
Taurin	—
Anhang	695
Gallenfarbstoffe	696
Cholin	697

Zehnte Gruppe.

Albuminate.

Seite

Albumin 701
Fibrin 702
Myosin 703
Syntonin . . . . —
Kleber 704
Caseïn 705
Pflanzencaseïn 706
Hämoglobin 707
Hämatin 708
Hämatoïdin . . . . —

Albuminoïde.

Knochenleim 709
Knorpelleim 710
Hornstoff. Keratin 711
Fibroïn . . . . —
Seidenleim 712
Schleimstoff . . . . —
Humussubstanzen 713
Analyse organisch. Verbindungen 715
Qualitative Elementaranalyse . . —
Prüfung auf Kohlenstoff . . . —
„ „ Wasserstoff . . . 716
„ „ Stickstoff . . . . —
„ „ Schwefel . . . . —
„ „ Phosphor 717
„ „ Sauerstoff . . . . —
„ „ Chlor, Brom, Jod —
Quantitative Elementaranalyse . 718
1. Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs . . . . . —
2. Bestimmung des Stickstoffs 721
3. „ des Chlor-, Brom-, Jod- u. Schwefelgehalts organ. Verbindungen 723
4. Bestimmung des Sauerstoffs —
Berechnung der Analyse und Ableitung der Formeln 724

Digitized by Google

EINLEITUNG.

Die chemischen Verbindungen, die wir im ersten Bande dieses Werkes abgehandelt haben, werden anorganische genannt, weil sie sich vorzugsweise in der anorganischen Natur als Bestandtheile der Gesteinsarten, Mineralien, der Luft, des Wassers u. s. w. finden, oder weil sie aus anorganischen Materialien dargestellt werden. Diese Verbindungen sind übrigens keineswegs auf die anorganische Natur ausschliesslich beschränkt, denn mehrere davon sind auch Bestandtheile der Pflanzen und Thiere. Werden pflanzliche oder thierische Stoffe, wie z. B. Holz, Blut u. dgl., verbrannt, so bleiben ihre anorganischen Bestandtheile, weil sie unverbrennlich sind, als **Asche** zurück. Diese Asche beträgt aber bei den meisten derartigen Stoffen nur wenige Procente, der bei Weitem grössere Antheil derselben ist verbrennlich: er besteht aus **organischen Materien**. **Organische Materien.**

Welcher Art sind nun diese organischen Materien?

Wenn wir pflanzliche oder thierische Stoffe in den Kreis der chemischen Untersuchung ziehen, so finden wir, dass sich daraus durch Operationen, nicht unähnlich denjenigen, deren wir uns zur Isolirung anorganischer chemischer Verbindungen aus Gemengen bedienen, zahlreiche Körper darstellen lassen, die alle Merkmale chemischer Verbindungen an sich tragen, obgleich sie sich von den anorganischen Verbindungen in mehrfacher Beziehung nicht unwesentlich unterscheiden.

Mit den anorganischen Verbindungen stimmen sie darin überein, dass sie ihre Bestandtheile, den allgemeinen stöchiometrischen Gesetzen folgend, in unveränderlichen relativen Gewichtsmengen enthalten, dass sie ferner durch ihre gegenseitige Einwirkung auf einander ebensowohl, als auch durch die Einwirkung anorganischer Reagentien Veränderungen und Umsetzungen erleiden, die sich auf die Affinitätsgesetze zurückführen lassen. So wie die anorganischen Verbindungen sind sie endlich theils krystallisirt, theils amorph, zum Theil gasförmig, zum Theil flüssig, — viele sind wohlcharakterisirte Säuren, andere dagegen Salzbasen, wieder

Digitized by Google

andere indifferent. In wiefern sie sich von den anorganischen Verbindungen unterscheiden, wird weiter unten erörtert werden.

Organische Verbindungen.

Derartige Verbindungen hat man **organische Verbindungen** genannt.

Indem man früher glaubte, dass solche Verbindungen nur durch den Lebensprocess erzeugt werden könnten, nahm man an, dass zu ihrer Bildung Kräfte *sui generis* erfordert würden, die nur im lebenden Organismus thätig seien.

Dieselben lassen sich vielfach auch künstlich ausserhalb des Organismus in unseren Laboratorien darstellen.

Diese Ansicht hat sich als irrig erwiesen. Zahlreiche organische Verbindungen, die wir als Bestandtheile pflanzlicher oder thierischer Organismen kennen, lassen sich auch künstlich, ausserhalb des Organismus und ohne Mitwirkung desselben, durch rein chemische Umsetzung darstellen. So ist z. B. der Traubenzucker, eine derartige organische Verbindung, ein Bestandtheil des Traubensaftes, vieler süss schmeckender Früchte und gewisser thierischer Secrete. Hier wird er unzweifelhaft durch den Lebensprocess erzeugt. Allein dieser Traubenzucker lässt sich mit allen seinen Eigenschaften auf mehrfache Weise künstlich in unseren Laboratorien darstellen, so z. B. aus Stärkemehl, Holz, Papier, Lumpen und zahlreichen Glucosiden.

Organische Verbindungen im weiteren und engeren Sinne.

Indem wir solche, dem pflanzlichen oder thierischen Organismus entstammende, sogenannte organische Verbindungen mit anderen organischen, oder anorganischen Verbindungen unter Umständen zusammenbringen, die die Thätigkeitsäusserungen der chemischen Affinität begünstigen, entstehen daraus durch reciproke Affinität, durch Addition, Austausch der Bestandtheile, überhaupt durch chemische Reaction unzählige neue Verbindungen, die in dem Modus ihrer Zusammensetzung ebensowohl, wie in ihrem allgemeinen Verhalten mit denjenigen Substanzen, aus denen sie entstanden sind, Uebereinstimmung zeigen, obgleich sie durch den Lebensprocess nicht erzeugt sind und auch häufig noch nie als Bestandtheile der Organismen nachgewiesen wurden. So können wir aus dem oben bereits erwähnten Traubenzucker, durch eine gewisse Behandlung desselben, Weingeist oder Alkohol darstellen, eine Verbindung, die sich in der Art ihrer Zusammensetzung und ihrem allgemeinen Verhalten ebenso nahe an den Traubenzucker anschliesst, als sie sich von den anorganischen Verbindungen entfernt.

Diese Thatsachen haben die Chemiker genöthigt, den Begriff der organischen Verbindungen weiter auszudehnen und in der That versteht man gegenwärtig darunter:

1) Chemische Verbindungen von gewisser Zusammensetzung, die zunächst durch den Lebensprocess pflanzlicher oder thierischer Organismen erzeugt werden, aber häufig auch auf künstlichem Wege dargestellt werden können.

2) Solche chemische Verbindungen, die aus den unter 1 bezeichneten auf sehr mannigfache Weise entstehen, aber in der Art ihrer Zu-

sammensetzung und ihrem allgemeinen Verhalten mit den organischen Verbindungen im engeren Sinne noch übereinstimmen.

Worin besteht nun die Eigenthümlichkeit organischer Verbindungen, in welchen Punkten unterscheiden sie sich von den unorganischen? — Dieses zu erörtern, ist nun unsere Aufgabe.

Zusammensetzung der organischen Verbindungen.

Die Grundstoffe, aus welchen die organischen Verbindungen bestehen, sind keineswegs der organischen Natur eigenthümliche, denn sie treten auch als Bestandtheile der anorganischen Körper auf.

Bestandtheile organischer Verbindungen im weiteren Sinne können alle Elemente sein.

Fassen wir den Begriff der organischen Verbindungen in dem oben angedeuteten weiteren Sinne, so giebt es von den 63 bis nun bekannten Grundstoffen kaum einen, den man sich nicht als Bestandtheil einer derartigen organischen Verbindung denken könnte. In der That sind viele Grundstoffe auch factisch als fähig erkannt, als Bestandtheile in organische Verbindungen einzutreten.

Bestandtheile organischer Verbindungen im engeren Sinne sind Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel u. Phosphor.

Andererseits dagegen bestehen die organischen Verbindungen im engeren Sinne, jene nämlich, welche Bestandtheile des pflanzlichen oder thierischen Organismus sind, trotz ihrer grossen Mannigfaltigkeit aus nur sehr wenigen Grundstoffen, es sind nämlich nur sechs, aus welchen sie zusammengesetzt sind.

Diese sechs Grundstoffe sind: Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel und Phosphor.

Wenn wir dagegen diese organischen Verbindungen im engeren Sinne, unter geeigneten Bedingungen der Einwirkung anderer Grundstoffe, oder auch wohl anorganischer Verbindungen derselben aussetzen, so erhalten wir dadurch eben organische Verbindungen im weiteren Sinne, welche Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Selen, Tellur, Arsen, ja selbst Metalle enthalten können.

Alle organischen Verbindungen ohne Ausnahme enthalten Kohlenstoff.

Alle organischen Verbindungen ohne Ausnahme, die im engeren wie die im weiteren Sinne enthalten Kohlenstoff. Da die wenigen Kohlenstoffverbindungen, welche bei den anorganischen Verbindungen abgehandelt zu werden pflegen: Kohlenoxyd, Kohlensäure, Sumpfgas, ölbildendes Gas, Kohlensulfid, ohne dass dadurch irgend einer Thatsache Gewalt angethan würde, ebenso gut bei den organischen Verbindungen beschrieben werden könnten, so kann man den Kohlenstoff das organische Element nennen und die organische Chemie als die Chemie der Kohlenstoffverbindungen definiren.

Organische Verbindungen wären dieser Anschauung zufolge die Verbindungen des Kohlenstoffs, es würden dadurch alle Unterscheidungen zwischen natürlich vorkommenden und künstlich erzeugten organischen Verbindungen, zwischen solchen im engeren und solchen im weiteren Sinne überflüssig, es würde ferner dadurch die Frage, ob ausser ihrem Kohlenstoffgehalte die organischen Verbindungen auch sonst noch

1*

Digitized by Google

wesentliche Eigenthümlichkeiten darbieten, zu einer solchen von nur secundärer Bedeutung.

Es unterliegt auch gar keinem Zweifel, dass der Kohlenstoffgehalt und die daraus folgende Verbrennlichkeit der organischen Verbindungen als das durchgreifendste und stichhaltigste Unterscheidungsmoment anzusehen ist, namentlich wenn wir Kohlensäure, Kohlenoxyd u. s. w. als in ihrer Zusammensetzung von den organischen Verbindungen nicht wesentlich verschieden betrachten und es ist sicher, dass es in vielen Fällen schwer hält, abgesehen von dem Kohlenstoffgehalte, aus anderen Charakteren eine allgemein gültige Begriffsbestimmung organischer Verbindungen zu construiren. So wie es zuweilen schwierig ist zu entscheiden, ob Thier ob Pflanze, so hält es auch oft schwer, zu sagen, ob eine Verbindung zu den organischen oder zu den anorganischen zu zählen ist. Die Natur duldet auch hier, wie überall, keine scharfen Grenzen und bildet Uebergänge, zwieschlächtige Formen, während von diesen Uebergangspunkten sich entfernend, die Individualität der Stoffe immer schärfer sich ausprägt.

Es ist deshalb zu weit gegangen, wenn man, weil sich ganz allgemein gültige und durchgreifende Unterschiede zwischen organischen und anorganischen Verbindungen nicht überall geben lassen, jeden Unterschied überhaupt läugnet.

Sonstige Charaktere organischer Verbindungen.

Die Charaktere, welche man als den organischen Verbindungen eigenthümliche anzuführen pflegt, sind es allerdings nicht in dem Sinne, dass aus dem Fehlen des einen oder anderen die Frage: ob organisch, ob anorganisch, immer zu entscheiden wäre, allein ihre Gesammtheit giebt ein Bild von der Wesenheit der ausgeprägteren Formen, sie lässt den Unterschied in dem Typus und Verhalten in den allgemeinsten Umrissen hervortreten. Wir werden im Verlauf des Werkes genug Gelegenheit finden, diesen den organischen Verbindungen eigenthümlichen Typus: ihr Gepräge, zu erläutern.

Die organische Chemie wäre sonach die Chemie der Verbindungen des Kohlenstoffs. Wollte man streng systematisch verfahren, so müsste man alle organischen Verbindungen beim Kohlenstoff abhandeln und es gäbe dann nur eine Chemie. Es geschieht, wie bereits im ersten Bande dieses Werkes angeführt wurde, nur aus Zweckmässigkeitsgründen, wenn man die Chemie in zwei Hauptabschnitte theilt: in eine unorganische und eine organische Chemie.

Eintheilung der organischen Chemie.

Letztere ist wieder allgemeine theoretische organische Chemie, und angewandte. Da viele organische Verbindungen Bestandtheile der Pflanzen und Thiere sind, hier durch den Lebensprocess erzeugt werden und im Organismus vielfach ineinander übergehen, da eine der wichtigsten vitalen Functionen: der Stoffwechsel, sich vielfach auf chemische Umsetzungen organischer Verbindungen zurückführen lässt: Umsetzungen, die häufig identisch sind, oder ähnlich mit denjenigen, die wir in diesen organischen Verbindungen in unseren Laborato-

rien hervorrufen können, so hat das Studium der im pflanzlichen und thierischen Organismus vorkommenden organischen Verbindungen und ihrer Metamorphosen ein bestimmtes physiologisches Interesse. Hieraus ergiebt sich eine Eintheilung der angewandten organischen Chemie in *Phytochemie* oder *Pflanzenchemie* und *Zoochemie* oder *Thierchemie*. Sie beide: die Phytochemie und Zoochemie, sind nothwendige Prämissen der *physiologischen Chemie*, deren Aufgabe es ist, die chemischen Metamorphosen des Stoffes in den lebenden Organismen zu verfolgen und nachzuweisen.

Bestandtheile der organischen Verbindungen und Gruppirung derselben.

Bestandtheile organischer Verbindungen im weiteren Sinne können alle Elemente sein. Bestandtheile organischer Verbindungen im engeren Sinne dagegen sind, wie bereits oben erwähnt wurde, nur sechs Grundstoffe: Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel und Phosphor.

Einige organische Verbindungen bestehen nur aus zweien dieser Grundstoffe, andere aus dreien, wieder andere aus vieren, noch andere aus fünf und einige endlich aus allen sechs.

Die Anordnung der Elemente in organischen Verbindungen macht nachstehendes Schema anschaulich.

Die organischen Verbindungen bestehen aus:

	Kohlenstoff Sauerstoff	Kohlenstoff Wasserstoff	Kohlenstoff Stickstoff	
	Kohlenstoff Wasserstoff Sauerstoff	Kohlenstoff Stickstoff Sauerstoff	Kohlenstoff Stickstoff Wasserstoff	
Kohlenstoff Wasserstoff Schwefel	Kohlenstoff Wasserstoff Stickstoff Sauerstoff	Kohlenstoff Wasserstoff Stickstoff Schwefel	Kohlenstoff Wasserstoff Sauerstoff Stickstoff Schwefel	Kohlenstoff Wasserstoff Stickstoff Sauerstoff Phosphor

Die organischen Verbindungen sind daher binär, ternär, quaternär oder quintär zusammengesetzt.

Constitution der organischen Verbindungen.

Bevor wir die Theorien, welche über die Constitution der organischen Verbindungen aufgestellt und zur Geltung gelangt sind, näher ins Auge fassen, erscheint es zweckmässig, den Begriff der Constitution chemischer Verbindungen überhaupt zu erörtern. **Was versteht man unter chemischer Constitution?**

Die Chemiker sind übereingekommen, die durch die Analyse chemischer Verbindungen erhaltenen Resultate, insofern die Analyse das *Gewichtsverhältniss* der Bestandtheile feststellte, sohin eine quantitative

war, nicht in procentischen Gewichtszahlen, sondern in sogenannten Formeln darzustellen, einem einfacheren Ausdrucke der quantitativen Zusammensetzung, basirt auf die Theorie der Verbindungsgewichte oder Aequivalente, oder auf jene der Atome und Moleküle. Dieser einfachere Ausdruck wird durch die Anwendung der chemischen Symbole im Sinne der älteren sogenannten Aequivalente, oder in jenem der neueren Atomgewichte ermöglicht.

Wenn wir z. B. das schwefelsaure Kali analysiren, so finden wir, dass in 100 Theilen desselben, 44,9 Gewichtstheile Kalium, 18,4 Gewichtstheile Schwefel und 36,7 Gewichtstheile Sauerstoff enthalten sind.

Empirische Formeln.

Hieraus berechnet sich nach den älteren Aequivalentgewichten die empirische Formel

$$K\ S\ O_4$$

welche sagt, dass auf 39,2 Gewichtstheile oder 1 Aeq. Kalium, 32 Gewichtstheile oder 4 Aeq. Sauerstoff und 16 Gewichtstheile, oder 1 Aeq. Schwefel im schwefelsauren Kali enthalten sind.

Dies ist einfach das Resultat der Analyse, es ist Thatsache. Durch die Analyse aber und die daraus abgeleiteten empirischen Formeln erhalten wir keinen Aufschluss darüber, in welcher Weise die Elemente im schwefelsauren Kali gruppirt oder gelagert sind, ob darin eine bestimmte Lagerung der einzelnen Elemente in der Weise gegeben ist, dass zwei nähere Gruppen mit einander vereinigt sind. Die Bildungs- und Umsetzungsweisen des schwefelsauren Kalis veranlassten die Chemiker in der That, anzunehmen, dass im schwefelsauren Kali zwei nähere Bestandtheile enthalten seien: die Schwefelsäure, SO_3, und das Kaliumoxyd, KO,

Rationelle Formel.

und sie drückten diese Ansicht aus durch die dualistische rationelle Formel:

$$KO,\ SO_3$$

In derselben Weise verwandelte man die aus der Analyse des salpetersauren Eisenoxyds abgeleitete empirische Formel

$$Fe_2\ N_3\ O_{18}$$

in die rationelle

$$Fe_2\ O_3,\ 3\ NO_5$$

welche ausdrückt, dass wir uns im salpetersauren Eisenoxyd $Fe_2\ O_3$ mit $3\ NO_5$ vereinigt denken können.

Eine rationelle chemische Formel ist demnach der Ausdruck für die Anschauung, die wir uns über die Lagerung der Atome, über die Gruppirung derselben in dem Molekül einer chemischen Verbindung, zunächst aus ihrer Bildungsweise, ihrem Verhalten und ihren Umsetzungen gebildet haben: mit anderen Worten über ihre chemische Constitution.

Es muss dabei hervorgehoben werden, dass bei allen Untersuchungen über die Constitution chemischer Verbindungen das Gebiet der reinen Thatsachen bereits überschritten und das der Hypothesen betreten ist. Ganz abgesehen von dem hypothetischen Charakter der Atome selbst, kann man die Lagerung der Atome in einer Verbindung weder sehen,

Digitized by Google

noch in irgend einer anderen Weise mit mathematischer Bestimmtheit ermitteln. Thatsache ist es, dass wir schwefelsaures Kali erhalten durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kali, dass Schwefelsäure und Kali unter Abscheidung von Wasser zu jener Verbindung, die wir schwefelsaures Kali nennen, zusammentreten; Thatsache ist es ferner, dass wir aus ihr, unter Aufnahme der Elemente des Wassers Schwefelsäure und Kali wieder erhalten können, allein ob der Rest der Schwefelsäure: SO_3 und jener des Kalihydrats: KO, darin wirklich noch so gelagert sind, lässt sich mit Bestimmtheit nicht entscheiden. Je nach den herrschenden Systemen, je nach den Gesichtspunkten, von denen man ausgeht, kann man selbst für so einfache Verbindungen, wie es das schwefelsaure Kali ist, verschiedene rationelle Formeln aufstellen. Nachstehende Formeln des schwefelsauren Kalis geben dafür einen genügenden Beleg:

Es sind über die chemische Constitution einer organischen Verbindung verschiedene Anschauungen möglich.

KO, SO_3. — $2(KO)\ S_2O_6$. — $KS\ O_4$. — $K_2S_2O_8$. — $K_2\ S\Theta_4$.

Obgleich eine rationelle Formel immer schon eine gewisse Hypothese in sich schliesst, so kann man doch sagen, dass eine Verbindung, für die eine rationelle Formel nicht aufgestellt wurde und nicht gegeben werden kann, noch nicht vollkommen studirt ist. Denn eine solche, wenn sie Werth hat, ist nicht aus rein willkürlicher Speculation, sondern stets aus der Kenntniss der Umsetzungen, Spaltungen und der Bildungsweise der betreffenden Verbindung abgeleitet und giebt sonach, ganz abgesehen von ihrer absoluten Wahrheit, einen einfachen Ausdruck für das chemische Verhalten derselben.

Was nun die Constitution *organischer* Verbindungen in der soeben erläuterten Bedeutung anbelangt, so ist bei der complexen Zusammensetzung derselben und bei der Mannigfaltigkeit ihrer Umsetzungen und Spaltungen, der Verschiedenheit der Anschauung über ihre rationellen Formeln ein noch weit grösserer Spielraum gegeben, wie bei den anorganischen Verbindungen, andererseits aber kann man hier wo möglich noch weniger wie in der anorganischen Chemie die Frage über die chemische Constitution, oder die Lagerung der Atome bei Seite schieben, denn die Zusammensetzung gewisser organischer Verbindungen *nöthigt* uns, eine verschiedene Lagerung ihrer Atome anzunehmen und einen Ausdruck dafür zu suchen.

Es giebt nämlich viele organische Verbindungen, welche dieselbe procentische Zusammensetzung besitzen, dieselben Grundstoffe in gleichem Gewichtsverhältnisse enthalten und für welche daher die gleiche empirische Formel abgeleitet werden kann, die aber demungeachtet in ihren Eigenschaften vollkommen von einander abweichen, die mit einem Worte total verschiedene Körper sind.

Isomerie.

Solche Verbindungen nennt man im Allgemeinen *isomere* (von ἰσομερής, aus gleichen Theilen zusammengesetzt). Hat man Gründe, anzunehmen, dass derartige Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung insofern verschiedene empirische Formeln besitzen, als sie Multipla von einander sind, d. h. sich durch Multiplication mit einer

Digitized by Google

Polymerie. ganzen Zahl von einer einfacheren Formel ableiten lassen, so nennt man sie polymer.

So besitzen z. B. Aldehyd und Essigäther die gleiche procentische Zusammensetzung, beide enthalten in 100 Theilen 54,6 Gewichtsthle. Kohlenstoff, 9,1 Gewichtsthle. Wasserstoff und 36,3 Gewichtsthle. Sauerstoff, für beide liesse sich daher die empirische Formel $C_4H_4O_2$ ableiten. Allein aus dem Studium der beiden Körper ergiebt sich, dass das Aequivalent des einen doppelt so gross ist, wie das des anderen, dass also in einem Aequivalent des einen noch einmal so viel Aequivalente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten sind, wie in dem des anderen. In der That geben wir dem Aldehyd die empirische Formel $C_4H_4O_2$, dem Essigäther die Formel $C_8H_8O_4$. Diese beiden Körper sind polymer.

Ebenso sind:	Methylen . . .	C_2H_2
	Oelbildendes Gas	C_4H_4
	Propylen . . .	C_6H_6
	Butylen . . .	C_8H_8
	Amylen . . .	$C_{10}H_{10}$

polymere Körper. Ihre Formeln sind Multipla von der einfacheren Formel C_2H_2.

In allen Fällen aber, wo Anhaltspunkte für das Vorhandensein der Polymerie bei gleich zusammengesetzten Körpern fehlen, wo auch ihr Aequivalent gleich gross ist, bleibt uns, wenn wir der Zusammensetzung einen Einfluss auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften einer Verbindung zugestehen wollen, was als ein unabweisbares Postulat erscheint, nichts übrig, als anzunehmen, dass die Lagerung der Atome in den beiden Verbindungen eine verschiedene sei, dass sie von einander abweichende rationelle Formeln besitzen. In vielen Fällen lässt sich dies in der That nachweisen und wir werden hierauf bei Gelegenheit der sogenannten chemischen Structur eingehend zurückkommen.

So sind das ameisensaure Aethyl und das essigsaure Methyl zwei Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung und gleicher empirischer Formel. Das Verhalten derselben lehrt aber, dass sie beide eine verschiedene Gruppirung ihrer Atome haben, dass sie, wie man sich auch ausdrücken kann, verschiedene nähere Bestandtheile besitzen.

Die Formel für beide Verbindungen ist empirisch $C_6H_6O_4$. Die rationelle Formel aber derselben kann folgendermaassen ausgedrückt werden:

$$\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 \qquad\qquad \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$$

Ameisensaures Aethyl — Essigsaures Methyl

d. h. die erstere Verbindung enthält die näheren Bestandtheile C_2HO_2 (Formyl) und C_4H_5 (Aethyl), die letztere die näheren Bestandtheile $C_4H_3O_2$ (Acetyl) und C_2H_3 (Methyl) an Sauerstoff gebunden.

Metamerie. Diese Art isomerer Körper, bei welcher eine verschiedene Lagerung der Atome gegeben ist, nennt man auch wohl metamere.

Digitized by Google

In dem obigen Beispiele kann ein Zweifel darüber, dass die rationellen Formeln verschiedene sind, nicht bestehen, welche Verschiedenheit der Anschauung auch über den richtigen Ausdruck derselben bestehen mag, in anderen Fällen fehlen aber alle und jede Anhaltspunkte für die Aufstellung rationeller Formeln und es bleibt nun hier die Isomerie so lange unerklärt, bis solche Anhaltspunkte gewonnen sind. So ist die empirische Formel nachstehender organischer Verbindungen die gleiche:

Dextrin
Amylon } $C_{12}H_{10}O_{10}$
Cellulose

während ihre Eigenschaften wesentlich verschiedene sind. Wir müssen voraussetzen, dass die Lagerung der Atome bei diesen Körpern eine verschiedene sei, allein wir haben dafür keine Beweise. Solche Körper nennt man isomere im engeren Sinne, allein überall wird sich mit der Zeit eine derartige Isomerie in Polymerie oder Metamerie auflösen und gerade diese Fälle machen es am klarsten, dass wir einen Körper erst dann kennen, wenn wir eine rationelle Formel für ihn aufzustellen vermögen, wenn wir seine chemische Constitution erforscht haben.

Der Ausdruck, welchen wir unseren Anschauungen über die Constitution chemischer Verbindungen geben, ist stets Ausfluss einer bestimmten Theorie: eines Systems. So lag allen bis vor einigen Jahren üblichen Formeln der anorganischen Chemie das dualistische System zu Grunde. Wir dachten uns nämlich die Entstehung der chemischen Verbindungen immer als eine Art Paarung oder Copulation, entweder einfacher chemischer Individuen, der Grundstoffe, oder je zweier vereinigter Gruppen solcher Individuen, auf gleiche Weise deuteten wir uns auch alle Umsetzungen. So wäre:

Den rationellen Formeln der anorganischen Chemie lag das dualistische System zu Grunde.

im Kaliumoxyd K mit O verbunden,
im Wasser H mit O verbunden,

dagegen im Schwefelsäureanhydride

S mit O_3.

In den nachstehenden Salzen und Hydraten paart sich nach dem älteren System

KO mit SO_3
Fe_2O_3 mit $3\,NO_5$
Al_2O_3 mit $3\,HO$

in den sauren Salzen und Doppelsalzen findet ein ähnliches Verhältniss statt, so betrachtete man das saure schwefelsaure Kali als eine Verbindung von KO, SO_3 mit SO_3, HO.

den Alaun als eine Verbindung von

$Al_2O_3, 3\,SO_3$ mit KO, SO_3

u. s. w.

Immer nahmen wir also in den anorganischen Verbindungen nach der früher herrschenden Anschauungsweise zwei nähere Bestandtheile an, welche entweder einfach, oder selbst Verbindungen sind. Wir unter-

Digitized by Google

schieden in diesem Sinne Verbindungen erster, zweiter und dritter Ordnung.

Das dualistische System hat in der anorganischen Chemie lange Zeit unbedingt geherrscht und es unterliegt auch gar keinem Zweifel, dass es, consequent durchgeführt, zahlreiche Erscheinungen in befriedigender Weise erklärte. Erst die neuere atomistische Theorie mit ihren Consequenzen brachte es zum Wanken.

Wesentlich verschieden gestalten sich aber die Verhältnisse in der organischen Chemie. Hier ist über die Constitution organischer Verbindungen niemals eine solche Uebereinstimmung der Ansichten erzielt, wie sie in dem dualistischen System in der anorganischen Chemie ihren Ausdruck gefunden. Der Grund ist unschwer einzusehen. Er liegt in der bis vor nicht langer Zeit verhältnissmässig geringeren Ausbildung der organischen Chemie, die, eine junge Wissenschaft, erst in den letzten drei bis vier Decennien des laufenden Jahrhunderts eine gewisse Höhe ihrer Entwickelung erreicht hat, er liegt aber auch in der schwierigen Deutung der hier ungleich mannigfaltigeren und verwickelteren Erscheinungen, die nicht selten eine mehrfache Auslegung auf gleich befriedigende Weise gestatten.

Wichtigere Theorien über die Constitution organischer Verbindungen.

Die wichtigsten Theorien, welche über die Constitution organischer Verbindungen aufgestellt wurden, sind die Radicaltheorie und die Typentheorie, welche letztere in ihrer Ausbildung und Vertiefung zur Lehre der chemischen Structur führte und auf dem Fundamente der neueren atomistisch-molekularen Theorien ruht. Schliesst sich erstere an das dualistische System der anorganischen Chemie an und ist sie gleich diesem wesentlich eine dualistische, so ist letztere eine unitäre.

Die Radicaltheorie versuchte, die Constitution organischer Verbindungen mit jener der anorganischen in Einklang zu bringen, sie deutete sie auf dualistische Weise in dem oben erläuterten Sinne, die Typentheorie stellte für die chemische Constitution organischer Verbindungen ganz andere Normen auf, die ihrer Natur nach auf die älteren dualistischen Anschauungen zersetzend wirken mussten. Obgleich aus der Radicaltheorie herausgewachsen und den Kern derselben in sich aufnehmend, sollte sie doch selbst nur der Uebergang zu einer, von der älteren wesentlich verschiedenen Auffassung der Radicale und damit der Ausgangspunkt einer neuen Theorie der chemischen Constitution organischer Verbindungen werden, welche bis auf die Elemente selbst zurückgeht.

Theorie der organischen Radicale.

Begriff organischer Radicale.

Unter organischen zusammengesetzten Radicalen versteht man Verbindungen des Kohlenstoffs, die sich wie Elemente verhalten, sich mit letzteren nach Art von solchen vereinigen, in chemischen Verbindungen durch Elemente ersetzt oder vertreten werden können, die aber auch unter sich Verbindungen eingehen und sich gegenseitig vertreten kön-

nen. Die organischen Radicale sind kohlenstoffhaltige zusammengesetzte Körper, die sich wie einfache verhalten.

Wir haben bereits in der anorganischen Chemie ein zusammengesetztes Radical kennen gelernt: das Ammonium. Obgleich aus NH_4 bestehend, verhält es sich doch ganz so wie ein Metall, wie ein Element. So wie das Kalium giebt es mit Quecksilber ein Amalgam, in seinen Verbindungen zeigt es die vollkommenste Analogie mit den Verbindungen der Alkalimetalle, seine Salze sind sogar mit denen des Kaliums isomorph; es verbindet sich mit Schwefel, Chlor, Brom, Jod, ganz so wie Kalium oder Natrium und es kann andere Metalle in Verbindungen vertreten. Wenn wir Ammonium kein organisches Radical nennen, so geschieht es nur deshalb, weil es keinen Kohlenstoff enthält. Hinweis auf das Ammonium.

Ein eingehenderes Studium der organischen Verbindungen ergab, dass in vielen derselben eine Atomgruppe: ein zusammengesetzter Körper als näherer Bestandtheil angenommen werden könne, der in seinen Verbindungsverhältnissen sich ganz wie die Elemente verhält und wie diese von einer Verbindung in eine andere übertragen werden kann, dass sie als Verbindungen von organischen Radicalen mit Sauerstoff, Schwefel, Wasserstoff, anderen Elementen, oder anderen organischen Radicalen betrachtet werden können.

So wie demnach in den organischen Verbindungen zunächst Elemente mit Elementen verbunden wären, so wären in den organischen Verbindungen zusammengesetzte Radicale mit zusammengesetzten Radicalen, oder auch wohl mit Elementen vereinigt.

Von dem Standpunkte der Radicaltheorie wäre sonach die organische Chemie zu definiren als die Chemie der zusammengesetzten organischen Radicale.

Die Radicaltheorie dachte sich die Constitution organischer Verbindungen von jener der anorganischen nur darin verschieden, dass dort zusammengesetzte Körper sich wie die Elemente in letzteren verhalten. Die Art der Gruppirung der Atome oder Atomgruppen ist aber nach dieser Theorie eine vollkommen analoge dualistische. Nachstehende Beispiele werden dies versinnlichen. In einer Reihe organischer Verbindungen kann ein zusammengesetztes Radical angenommen werden, dessen Zusammensetzung durch die Aequivalentformel C_4H_5 ausgedrückt wird. Dieses Radical hat den Namen Aethyl erhalten. In seinen Verbindungen zeigt es die grösste Analogie mit denen des Kaliums; es ist ein metallähnliches Radical. Nachstehendes Schema, in welchem wir der Kürze halber dem Aethyl das Symbol Ae geben, macht dies anschaulich. Die Radicaltheorie fasste die organischen Verbindungen analog den anorganischen in dualistischer Weise auf.

Kalium = K

KO	= Kaliumoxyd
KO,HO	= Kalihydrat
$2KO, S_2O_6$	= Schwefelsaures Kali
KO, HO, S_2O_6	= Saures schwefelsaures Kali
KCl	= Chlorkalium
KBr	= Bromkalium

Digitized by Google

KS	= Schwefelkalium
KS, HS	= Kaliumsulfhydrat
	u. s. w.

Aethyl = Ae = C_4H_5

Ae O	= Aethyloxyd
Ae O, HO	= Aethyloxydhydrat
2 Ae O, S_2O_6	= Schwefelsaures Aethyloxyd
Ae O, HO, S_2O_6	= Saures schwefelsaures Aethyloxyd
Ae Cl	= Chloräthyl
Ae Br	= Bromäthyl
Ae S	= Schwefeläthyl
Ae S, HS	= Aethylsulfhydrat
	u. s. w.

Ae, d. h. C_4H_5, spielt demnach dieselbe Rolle wie Kalium, nach der Radicaltheorie sind die Verbindungen des einen wie die des anderen in ihrem Typus vollkommen analog, die Bestandtheile sind hier wie dort gleich gruppirt. Auch in der Darstellung der Umsetzungen zeigt sich die vollständige Uebereinstimmung. Wenn wir Chloräthyl unter geeigneten Bedingungen mit Kalihydrat zusammenbringen, so erhalten wir Chlorkalium und Aethyloxydhydrat, was wir durch folgende Formelgleichung ausdrücken:

$$AeCl + KO, HO = AeO, HO + KCl;$$

es kann also das Aethyl und das Kalium in Verbindungen sich gegenseitig ersetzen.

Wie man sieht, ist die Analogie vollkommen.

Wo möglich noch prägnanter lässt sich der Begriff der organischen Radicale und die Uebereinstimmung der, der dualistischen anorganischen und der der Radicaltheorie zu Grunde liegenden Anschauungen, durch die Verbindungen des Cyans erläutern.

Das Aethyl ist ein metallähnliches Radical, das Cyan aber verhält sich vollkommen wie die Salzbildner: Chlor, Brom, Jod und Fluor; es ist factisch ein Salzbildner. Es bildet mit Wasserstoff eine Wasserstoffsäure, mit Metallen Haloidsalze und kann in seinen Verbindungen durch andere Salzbildner vertreten werden. Der wesentlichste Unterschied des Cyans von den anderen Salzbildnern besteht eben darin, dass es ein zusammengesetzter, aus C_2N bestehender Körper ist, während Chlor, Brom und Jod für einfach gehalten werden. Die Analogie der Verbindungen macht nachstehendes Schema anschaulich:

Chlor = Cl		Cyan = C_2N = Cy	
H Cl . .	= Chlorwasserstoff	H Cy . .	= Cyanwasserstoff
K Cl . .	= Chlorkalium	K Cy . .	= Cyankalium
Na Cl .	= Chlornatrium	Na Cy .	= Cyannatrium
NH_4 Cl	= Chlorammonium	NH_4 Cy	= Cyanammonium
Ni Cl .	= Chlornickel	Ni Cy .	= Cyannickel

$HgCl$. = Quecksilberchlorid — $HgCy$. = Quecksilbercyanid
$AuCl_3$. = Chlorgold — $AuCy_3$. = Cyangold

u. s. w.

Die Verbindungen des Cyans erleiden Umsetzungen, welche denen der Verbindungen der Salzbildner vollkommen analog sind.

Chlornatrium und Schwefelsäurehydrat geben schwefelsaures Natron und Chlorwasserstoff:

$$2\,NaCl + 2\,(HO)\,S_2O_6 = 2\,(NaO)\,S_2O_6 + 2\,HCl$$

Cyannatrium und Schwefelsäurehydrat geben schwefelsaures Natron und Cyanwasserstoff:

$$2\,NaCy + 2\,(HO)\,S_2O_6 = 2\,(NaO)S_2O_6 + 2\,HCy$$

Cyankalium und Chlorwasserstoff geben Chlorkalium und Cyanwasserstoff:

$$KCy + HCl = KCl + HCy$$

es können sich demnach Chlor und Cyan in Verbindungen ersetzen oder vertreten.

Wie man aus diesen und den weiter oben gegebenen Beispielen leicht erkennt, ist es nicht die Zusammengesetztheit, welche das Charakteristische der organischen Radicale darstellt, sondern nur der Umstand, dass diese zusammengesetzten Körper sich wie einfache verhalten, dass sie in ihren Verbindungen eine den Elementen analoge Stellung einnehmen und in der That sich auch nach Aequivalenten durch Elemente vertreten lassen.

Nur wenige organische Radicale sind isolirt bekannt, viele aber aus ihren Verbindungen erschlossen.

Nur wenige organische Radicale sind im isolirten Zustande bekannt. Das 1815 von Gay-Lussac dargestellte Cyan gab das erste Beispiel eines isolirbaren Radicals; allein viele organische Radicale hat man nur daraus erschlossen, dass man bei Umsetzungen organischer Verbindungen eine bestimmte Atomgruppe, eben das Radical, ungeändert aus einer Verbindung in eine andere überführen, dass man mehrere Verbindungen dieser selben Atomgruppe mit verschiedenen Elementen darstellen konnte, oder dass man bei verschiedenen Zersetzungen organischer Körper immer gewisse gleich zusammengesetzte Reste unangegriffen bleiben sah.

Erläuterung dieses Satzes durch die Betrachtung der Benzoylverbindungen.

Das Benzoyl, $C_{14}H_5O_2$, ist ein Radical, welches bis auf den gegenwärtigen Augenblick noch nicht isolirt ist; demungeachtet ist es gerade dieses Radical, welches, von Liebig und Wöhler bei sehr wichtigen folgenreichen Untersuchungen dieser Chemiker erschlossen, am meisten zur Ausbildung der Radicaltheorie beigetragen hat.

Das Bittermandelöl, $C_{14}H_6O_2$, kann als die Wasserstoffverbindung des Radicals Benzoyl, $C_{14}H_5O_2$, angesehen werden. Demnach wäre seine rationelle Formel

$$C_{14}H_5O_2, H$$

Indem im Bittermandelöl der Wasserstoff durch O, Cl, Cy, S ersetzt ist, entstehen die Verbindungen

$C_{14}H_5O_2, O$ = Benzoësäure
$C_{14}H_5O_2, Cl$ = Benzoylchlorid
$C_{14}H_5O_2, Cy$ = Benzoylcyanid = $C_{16}H_5NO_2$, empirische Formel
$C_{14}H_5O_2, S$ = Benzoylsulfid

In allen diesen Verbindungen sieht man demnach die Atomgruppe $C_{14}H_5O_2$ wiederkehren und gewissermaassen ein Ganzes für sich bilden. Sie lässt sich aber auch als solche von einer Verbindung in eine andere übertragen:

$C_{14}H_5O_2, Cl$ + HO = HCl + $C_{14}H_5O_2, O$
Benzoylchlorid + Wasser = Chlorwasserstoff + Benzoësäureanhydrid
$C_{14}H_5O_2, Cl$ + KS = $C_{14}H_5O_2, S$ + KCl
Benzoylchlorid + Schwefelkalium = Benzoylsulfid + Chlorkalium
u. s. w.

Diese Beispiele genügen, um den Begriff organischer Radicale zu erläutern, sie zeigen aber auch, dass die der Radicaltheorie zu Grunde liegende Anschauung von der Gruppirung der Atome, oder Atomcomplexe in den organischen Verbindungen die dualistische ist und die Anordnung der Bestandtheile in selben, mit jener in den anorganischen Verbindungen in vollkommene Uebereinstimmung gebracht wird, mit dem einzigen Unterschiede, dass bei letzteren einfache, bei ersteren zusammengesetzte Radicale fungiren.

Die organischen Radicale bilden Oxyde, Chloride, Sulfüre, Sulfhydrate, die Oxyde verbinden sich mit Säuren zu salzähnlichen Verbindungen u. s. w., wie dies aus obigen Beispielen, namentlich beim Aethyl, zur Genüge ersichtlich ist.

Zusammensetzung der organischen Radicale.

Die Radicale, welche man gegenwärtig kennt, oder hypothetisch annimmt, sind binär oder ternär zusammengesetzt. Viele davon bestehen aus Kohlenstoff und Wasserstoff, andere aus Kohlenstoff und Sauerstoff, wieder andere aus Kohlenstoff und Stickstoff, endlich nimmt man auch aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende Radicale an.

Ihrem Charakter nach sind viele organische Radicale gewissermaassen Wiederholungen des Wasserstoffs oder der Metalle, sie verhalten sich diesen Elementen ähnlich elektropositiv und nehmen in ihren Verbindungen eine ähnliche Stellung ein wie diese Elemente. Andere, wie z. B. das Cyan, sind vollkommene Analoga des Chlors; viele endlich zeichnen sich dadurch aus, dass ihre Oxyde organische Säuren sind: Säureradicale.

Begriff der gepaarten Radicale.

Einige Radicale besitzen die Eigenschaft, weitere Elemente in sich aufzunehmen, ohne dadurch ihre Eigenschaft als Radicale zu verlieren. Das Element, mit dem sie sich vereinigen, tritt sonach in das Radical selbst ein, wird ein integrirender Bestandtheil desselben und macht dasselbe zu einem neuen, welches, so wie das ursprüngliche, sich wie ein einfacher Körper oder Element verhält, sich aus seinen Verbindungen in andere unverändert übertragen lässt, durch Elemente oder andere Radi-

Digitized by Google

cale vertreten werden kann, u. s. f. Solche Radicale nennt man gepaarte Radicale, und den neuhinzugetretenen Bestandtheil den Paarling.

Wenn z. B. Cyan, C_2N, mit Eisen, Kobalt, Platin oder Schwefel unter geeigneten Bedingungen zusammengebracht wird, so entstehen die Radicale Ferrocyan, Cy_4Fe, Ferridcyan, Cy_6Fe_2, Kobaltidcyan, Cy_6Co_2, Platincyan, Cy_2Pt, Rhodan, C_2NS_2, gepaarte Radicale, deren Verbindungen im Allgemeinen einen ähnlichen Charakter zeigen, wie die des Cyans selbst und in welchen die Metalle, oder beziehungsweise der Schwefel, durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisbar sind.

Unter gewissen Umständen trennen sich die gepaarten Radicale in ihre näheren Bestandtheile, oder letztere verbinden sich mit anderen Elementen und zerfallen in neue Körper.

Praktische und theoretische Wichtigkeit der Radicaltheorie.

Die Entwickelung der Theorie der organischen Radicale, deren Principien wir hier in den allgemeinsten Umrissen dargelegt haben und als deren eigentliche Begründer Liebig und Wöhler anzusehen sind, wenngleich lange vorher schon Lavoisier und Berzelius ähnliche Ansichten angedeutet hatten, ist in einem gewissen Sinne die Entwickelung der organischen Chemie selbst. Sie ist der erste und folgenreichste Versuch einer wissenschaftlichen Deutung der Affinitätserscheinungen auf dem Gebiete der organischen Natur. Die wichtigsten, Epoche machenden Entdeckungen in der organischen Chemie sind durch sie vermittelt; sie hat die überraschendsten Aufschlüsse über die Beziehungen und den Zusammenhang scheinbar sehr entfernter Stoffe gebracht, sie hat Verbindungen, die man bisher nur als Producte des Lebensprocesses kannte, künstlich darzustellen gelehrt. Sie hat mit einem Worte die organische Chemie, welche bis dahin wenig mehr war, wie ein Aggregat zusammenhangsloser Thatsachen, zu dem Range einer Wissenschaft erhoben.

Einige Beispiele werden die Bedeutung und den Nutzen der Radicaltheorie erläutern.

Durch Destillation der Samen des schwarzen Senfs, *Sinapis nigra*, mit Wasser erhält man ein durchdringend riechendes, blasenziehendes flüchtiges Oel: das ätherische Senföl. Seine empirische Formel ist $C_8H_5NS_2$.

Ein genaues Studium dieses Körpers im Lichte der Radicaltheorie hat aber ergeben, dass man ihn als eine Verbindung zweier Radicale: des Allyls, C_6H_5 und des bereits oben unter den gepaarten Radicalen erwähnten Rhodans, C_2NS_2, betrachten könne, in welchem Falle seine rationelle Formel

$$(C_6H_5), (C_2N\ S_2) = \text{Rhodanallyl}$$

geschrieben werden müsste.

Digitized by Google

Aus den zerstossenen Knoblauchzwiebeln (*Allium sativum*) erhält man durch Destillation mit Wasser ein anderes, intensiv nach Knoblauch riechendes Oel: das Knoblauchöl, dessen empirische Formel $C_6 H_5 S$ ist. Ein Blick auf die Formel zeigt, dass darin dieselbe Atomgruppe $C_6 H_5$ wiederkehrt, die man im Senföl anzunehmen veranlasst war. Im Knoblauchöl wäre das Radical an S gebunden, dieses Oel wäre daher Schwefelallyl oder Allylsulfür, das Senföl Rhodanallyl oder Allylrhodanür.

Ueberführung von Senföl in Knoblauchöl.

Da das Rhodan, $C_2 N S_2$, sich mit Kalium zu Rhodankalium vereinigt, so müsste man, wenn obige Voraussetzungen richtig sind, das Senföl in Knoblauchöl künstlich überführen können, indem man ersteres mit Schwefelkalium destillirte. Es müsste gelingen, durch doppelten Austausch der Bestandtheile das Rhodan durch Schwefel zu ersetzen, d. h. an das Allyl zu binden, unter gleichzeitiger Bildung von Rhodankalium. Der Erfolg bestätigte diese Voraussetzung. Durch Destillation des Senföls mit Schwefelkalium erhält man in der That Rhodankalium und Allylsulfür oder Knoblauchöl:

$$(C_6 H_5), (C_2 N S_2) + KS = C_6 H_5 S + (C_2 N S_2) K$$

Allylrhodanür (Senföl) Schwefelkalium Allylsulfür (Knoblauchöl) Rhodankalium

Künstliche Darstellung des Senföls.

Als man später die Jodverbindung des Allyls, das Allyljodür, $C_6 H_5, J$, dargestellt hatte, war ein Weg vorgezeichnet für die künstliche Darstellung des Senföls selbst. Es war vorauszusehen, dass durch Einwirkung von Rhodankalium auf Jodallyl Senföl erhalten würde unter gleichzeitiger Bildung von Jodkalium. Auch hier erwies sich die Voraussetzung als richtig. Man erhält in der That auf diese Weise Senföl:

$$(C_6 H_5), J + (C_2 N S_2) K = (C_6 H_5), (C_2 N S_2) + KJ$$

Allyljodür Rhodankalium Rhodanallyl (Senföl) Jodkalium

Indem wir im Senföl die zwei Radicale vereinigt annahmen, haben wir allerdings zunächst eine Hypothese aufgestellt, allein diese Hypothese stützte sich auf bestimmte Thatsachen, sie bestand die Probe. Indem es uns gelang, die beiden Radicale in andere Atomgruppen oder Verbindungen überzuführen, war nicht nur allein ein indirecter Beweis für ihre Existenz im Sinne der Radicaltheorie geliefert, sondern es waren uns dadurch auch die Mittel dargeboten, Verbindungen, deren Zusammenhang vorher Niemand ahnte, künstlich in einander überzuführen, Körper künstlich zu erzeugen, die man vorher auf diesem Wege nicht erhalten konnte. Dass Senföl zufällig ein Körper ist, der eine beschränkte Anwendung findet und dessen künstliche Darstellung daher von keiner praktischen Wichtigkeit ist, erscheint von keinem Belange für den principiellen Werth derselben, denn ebenso gut kann es uns gelingen, durch Schlüsse und Erwägungen, analog den obigen, Methoden zur künstlichen Darstellung von organischen Körpern zu ersinnen, die, in der Natur sehr sparsam vorkommend, aber als Arzneimittel oder sonst sehr

wichtig, eben ihres sparsamen Vorkommens wegen sehr kostspielig sind, dann aber, wenn es gelingt, sie künstlich darzustellen, billiger und leichter zugänglich sein werden. Ein Stoff der Art wäre z. B. das als Fiebermittel schwer entbehrliche, aber gegenwärtig noch sehr theure Chinin.

Als man im Alkohol oder Weingeist das Radical Aethyl: C_4H_5, erschlossen hatte, war damit der Weg zur Darstellung einer Menge neuer Verbindungen gebahnt. Man stellte die Schwefel-, die Cyan-, die Chlor-, die Jodverbindung des Aethyls dar, man erkannte im Aether das Oxyd des Aethyls, in den Naphten der alten Chemie Verbindungen dieses Oxyds mit Säuren, man gewann endlich in dem Jodäthyl ein Mittel, um durch Einwirkung desselben auf Ammoniak sehr merkwürdige organische Basen darzustellen.

Als man im Winter-green-oil oder Gaultheriaöl, dem ätherischen Oele einer auf New-Jersey wachsenden Pflanze, der *Gaultheria procumbens*, eine Verbindung der Salicylsäure mit dem Oxyde des Radicals Methyl: C_2H_3, erkannt hatte, bot seine künstliche Darstellung, die insofern praktisch nicht unwichtig ist, als dieses Oel seines Wohlgeruches halber in der Parfümerie angewandt wird, keine Schwierigkeit mehr dar. Man erhält es durch Destillation von Holzgeist oder Methylalkohol $C_2H_4O_2$ mit Salicylsäure und Schwefelsäure; umgekehrt hat man in der Destillation desselben mit Kali ein Mittel, um reinen Holzgeist zu gewinnen.

Wir haben die vorstehenden Beispiele nur hervorgehoben, weil sie uns besonders geeignet schienen, den Werth und Nutzen der Radicaltheorie deutlich zu machen, am Ende aber ist, wie gesagt, die ganze organische Chemie, so wie sie sich bis auf die letzten Jahre entwickelt hat, ein Beispiel für die Bedeutung der Radicaltheorie.

Lehre von der Substitution.

Entwickelung der Lehre von der Substitution.

Durch die dieser Lehre zu Grunde liegenden, höchst wichtigen, hauptsächlich durch französische Chemiker ermittelten Thatsachen eröffneten sich für die weitere Entwickelung der organischen Chemie ganz neue Gesichtspunkte und indem man sich von diesen leiten liess, kam man zu Principien, die zur Emancipation von der bis dahin befolgten Methode führten, die Verbindungsverhältnisse der anorganischen Chemie als Modell für diejenigen der organischen Chemie zu betrachten.

Indem man das Verhalten gewisser organischer Verbindungen gegen Chlor studirte, machte man die wichtige Beobachtung, dass dieselben bei der Einwirkung des Chlors Wasserstoff verlieren, der an Chlor gebunden als Salzsäure fortgeht, während für jedes auf diese Weise austretende Aequivalent H ein Aequivalent Cl in die organische Verbindung eintritt. Auf diese Weise entstehen chlorhaltige organische Verbindungen, die, obgleich chlorhaltig, im Allgemeinen noch den Charakter ihrer Muttersubstanz, aus der sie entstanden sind, besitzen.

War die letztere eine Säure, so sind sie Säuren, war sie eine Base, so sind sie Basen. Der Typus der Verbindung ist nicht verändert, obgleich, so kann man sich es denken, an die Stelle von Wasserstoff Chlor getreten ist, obgleich im Sinne der elektrochemischen Theorie an die Stelle des eminent elektropositiven Wasserstoffs, das ebenso eminent elektronegative Chlor getreten ist. Nicht minder merkwürdig ist es, dass dieses, einen Bestandtheil organischer Verbindungen bildende Chlor durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisbar ist, woraus hervorgeht, dass es in der organischen Verbindung eine eigenthümliche Stellung einnimmt.

Ein weiteres Studium der organischen Verbindungen ergab ferner, dass ähnlich dem Chlor sich Brom und Jod verhalten, dass auch diese Salzbildner den Wasserstoff in organischen Verbindungen Aequivalent für Aequivalent substituiren, ja dass zusammengesetzte Körper, wie Untersalpetersäure, NO_4, schweflige Säure, SO_2, Amid, NH_2, den Wasserstoff in organischen Verbindungen ersetzen können.

Durch diese sehr merkwürdigen Thatsachen war es ausser Zweifel gesetzt, dass der Wasserstoff in den organischen Verbindungen, somit für die Anhänger der Radicaltheorie auch in den organischen Radicalen, eine besondere Beweglichkeit besitzen müsse, zugleich aber wurde daraus gefolgert, dass die Stellung des Wasserstoffs darin eine eigenthümliche und für den Charakter der Verbindung maassgebende sein müsse.

Indem wir auf Essigsäure, $C_4H_4O_4$, Chlor einwirken lassen, erhalten wir je nach der Dauer und Art der Einwirkung die Verbindungen:

$C_4H_3Cl\,O_4$ = Monochloressigsäure
$C_4H_2Cl_2O_4$ = Dichloressigsäure
$C_4H\,Cl_3O_4$ = Trichloressigsäure.

So können wir im Radical Aethyl den Wasserstoff durch Chlor Aequivalent für Aequivalent ersetzen und erhalten so die Verbindungen:

C_4H_5 = Aethyl,
$C_4(H_4Cl)$ = einfach gechlortes Aethyl . . . $C_4\left.\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}$
$C_4(H_3Cl_2)$ = zweifach gechlortes Aethyl . . $C_4\left.\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}$
$C_4(H_2Cl_3)$ = dreifach gechlortes Aethyl . . $C_4\left.\begin{matrix}H_2\\Cl_3\end{matrix}\right\}$
u. s. w.

In dem Phenol kann der Wasserstoff durch Chlor, Brom und Untersalpetersäure vertreten werden. So ist Trinitrophenol Phenol, in welchem 3 Aequivalente H durch ebenso viele Aequivalente Untersalpetersäure: NO_4, vertreten sind. Die empirische Formel des Phenols ist $C_{12}H_6O_2$.

In dem Trinitrophenol sind 3 Aeq. H durch $3\,NO_4$ vertreten, die Formel dieser Verbindung ist demnach:

$$C_{12}H_3(NO_4)_3O_2$$

Indem man später beobachtete, dass auch der Sauerstoff in organischen Verbindungen durch Schwefel, dieser durch Selen und Tellur vertreten werden könne, erhielt die Lehre von der Substitution einen wei-

teren Zusatz und es lassen sich nun ihre Hauptsätze in folgender Weise zusammenfassen.

1. In den organischen Verbindungen zeigt der Wasserstoff sich als ein, loser wie die übrigen, gebundenes Element, indem er durch Chlor, Brom, Jod, Untersalpetersäure, schweflige Säure, Amid und andere Atomencomplexe mehr oder weniger leicht vertreten werden kann. Hauptsätze der Substitutionstheorie.

2. Da der Charakter organischer Verbindungen keine wesentliche Aenderung erleidet, wenn der elektropositive Wasserstoff darin durch elektronegative Elemente oder Atomgruppen, wie Chlor und Untersalpetersäure, substituirt wird, so kann die elektrochemische Theorie auf die Verbindungsverhältnisse der organischen Chemie keine Anwendung finden. Zugleich kann aber daraus gefolgert werden, dass der Charakter der organischen Verbindungen bis zu einem gewissen Grade, weniger von der Natur ihrer Bestandtheile, als vielmehr von der Stellung, welche letztere einnehmen, abhängig ist.

3. So wie der Wasserstoff in organischen Verbindungen durch Cl, Br, J u. s. w. ersetzt werden kann, so können umgekehrt Cl, Br, J u. s. w. wieder durch Wasserstoff substituirt werden.

4. Ausser dem Wasserstoff kann auch der Sauerstoff in organischen Verbindungen substituirt werden, und zwar durch S, Se und Te, letztere Stoffe können sich darin wechselseitig ersetzen.

Theorie der Typen von Williamson und Gerhardt.

Die Theorie der Typen ist im Wesentlichen eine Verschmelzung der Theorie der organischen Radicale, der dualistischen Anschauung entkleidet, mit der Substitutionstheorie. In ihrer consequenten Durchführung und Begründung basirt sie aber auch zugleich auf die präcis festgestellten Begriffe von Atom und Molekül und verlangt daher die Anwendung der neueren Atom- und Molekulargewichte mit ihren räumlichen Beziehungen. Ihre Formeln sind daher atomistisch - molekulare. Wir werden daher von nun an uns der Symbole im Sinne der neueren Atomgewichte ausschliesslich bedienen und verweisen im Uebrigen bezüglich der neueren, hier zur Anwendung kommenden Theorien auf den I. Bd. dieses Werkes (3te Aufl.) S. 360 u. ff.

Sehr wichtige Untersuchungen von A. W. Hofmann und A. Würtz ergaben, dass durch Einwirkung gewisser Verbindungen organischer Radicale auf Ammoniak, eine bekanntlich anorganische Verbindung, der Wasserstoff in letzterem, ganz oder zum Theil durch diese organischen Radicale ersetzt werden kann und dass auf diese Weise Verbindungen entstehen, die mit dem Ammoniak die grösste Analogie, noch ganz seinen Typus zeigen Wenn wir z. B. auf Ammoniak Jodäthyl, Zusammengesetzte Ammoniake.

Digitized by Google

$Ɵ_2H_5J$, einwirken lassen, so erhalten wir Jodwasserstoffsäure und Aethylamin, nach folgender Formelgleichung:

$$Ɵ_2H_5J + H_3N = JH + Ɵ_2H_5, H_2N,$$

was wir übersichtlicher auch so ausdrücken können:

$$\left.\begin{matrix} Ɵ_2H_5 \\ J \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} H \\ J \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} Ɵ_2H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Jodäthyl Ammoniak Jodwasserstoff Aethylamin

indem es dadurch anschaulicher wird, dass im Ammoniak 1 At. H gegen 1 At. Aethyl ausgetauscht ist.

Das Aethylamin riecht scharf, dem Ammoniak sehr ähnlich, ist stark alkalisch, giebt mit Salzsäuredämpfen weisse Nebel, bildet Salze ähnlich dem Ammoniak, kurz, ist dem Ammoniak so nahe verwandt, dass es gar nicht leicht ist, es davon zu unterscheiden.

Aethylamin, $Ɵ_2H_5, NH_2$ oder $\left.\begin{matrix} Ɵ_2H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$, mit Bromäthyl behandelt, giebt Bromwasserstoffsäure und Diäthylamin:

$$\left.\begin{matrix} Ɵ_2H_5 \\ Br \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} Ɵ_2H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} H \\ Br \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} Ɵ_2H_5 \\ Ɵ_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Bromäthyl Aethylamin Bromwasserstoff Diäthylamin

Diäthylamin mit Bromäthyl behandelt, giebt Bromwasserstoff und Triäthylamin:

$$\left.\begin{matrix} Ɵ_2H_5 \\ Br \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} Ɵ_2H_5 \\ Ɵ_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} H \\ Br \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} Ɵ_2H_5 \\ Ɵ_2H_5 \\ Ɵ_2H_5 \end{matrix}\right\} N$$

Bromäthyl Diäthylamin Bromwasserstoff Triäthylamin

Ebenso können wir auch, und zwar auf ähnliche Weise, die 3 At. H durch drei verschiedene Radicale substituiren. So ist das Methyl-Aethyl-Amylamin Ammoniak, in welchem 1 At. H durch Methyl, 1 At. H durch Aethyl und 1 At. H durch Amyl vertreten ist. Die empirische Formel dieser Verbindung $Ɵ_8H_{19}N$ muss also, um den genetischen Zusammenhang mit dem Ammoniak hervortreten zu lassen, geschrieben werden:

$$\left.\begin{matrix} Ɵ\,H_3 \\ Ɵ_2H_5 \\ Ɵ_5H_{11} \end{matrix}\right\} N$$

Derartiger „Ammoniake", in welchen der Wasserstoff ganz oder zum Theil durch organische Radicale substituirt ist, ist nun eine grosse Anzahl dargestellt und wenn wir diese Verbindungen Ammoniake nennen, so giebt uns ihre Bildung und ihr Typus dazu sicherlich eine gewisse Berechtigung, ihr ganzes Verhalten ist das des Ammoniaks, abge-

Digitized by Google

schwächt allerdings nach Maassgabe der Zahl der an die Stelle des Wasserstoffs eintretenden Radicale.

Es giebt also Verbindungen von dem Typus des Ammoniaks, es giebt Körper, die von dem Typus des Ammoniaks:

$$\left.\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right\}N$$

sich ganz ungezwungen ableiten. Das Ammoniak ist ein Typus im Sinne der neueren Typentheorie, von dem sich eine gewisse Anzahl organischer Verbindungen ableiten lässt.

Es ist ganz unläugbar, dass diese Verbindungen im Sinne der Williamson-Gerhardt'schen Typentheorie ihre einfachste und naturgemässeste Deutung finden.

Die Williamson'sche Typentheorie leitet alle organischen Verbindungen von gewissen als Typus dienenden einfachen anorganischen Verbindungen durch Eintreten von organischen Radicalen an die Stelle von Wasserstoff ab.

Die Entdeckung dieser sogenannten Ammoniakbasen und ihre Deutung als substituirte Ammoniake, ist der eigentliche Ausgangspunkt für die Williamson-Gerhardt'sche Typentheorie geworden. Nachdem nämlich die Anschauung, gewisse organische Verbindungen von dem Ammoniak abzuleiten, als eine berechtigte anerkannt war, lag es nahe, einen Schritt weiter zu thun und zu versuchen, ob sich nicht andere Classen organischer Verbindungen auf andere einfache anorganische Verbindungen als Typen in dem Sinne beziehen liessen, dass man sie sich durch Vertretung des Wasserstoffs dieser Typen durch organische Radicale entstanden dächte und ihre Formeln analog jenen der Ammoniakbasen in diesem Sinne typisch schriebe. Aus dieser Betrachtung hat sich durch consequente Durchführung des Gedankens die neuere Typentheorie entwickelt, deren Wesen, einfach und ganz allgemein ausgedrückt, darin besteht, dass von gewissen Muttersubstanzen, wenn man will, von Vergleichseinheiten: den Molekülen der sogenannten Typen, die Moleküle aller organischen Verbindungen durch Einführung von organischen Radicalen an die Stelle des Wasserstoffs abgeleitet werden.

Haupt- oder Grundtypen.

1. Die Haupt- oder Grundtypen, von welchen in gedachter Weise die organischen Verbindungen der Typentheorie abgeleitet werden, sind die Moleküle des

1. Wasserstoffs, 2. Wassers, 3. Ammoniaks,

denen viele Chemiker endlich auch das Molekül des 4. Grubengases beigesellen.

Abgeleitete Typen.

2. Von diesen Haupttypen abgeleitete Typen sind:

1. Chlorwasserstoff. 2. Schwefelwasserstoff.
3. Phosphorwasserstoff.

Multiple und gemischte Typen.

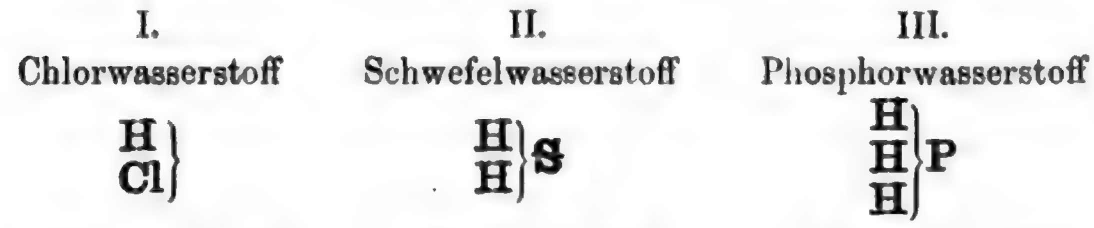
3. Von den Haupt- oder primären Typen leiten sich weiter ab die secundären und tertiären, überhaupt die multiplen Typen (s. condensirte Typen), endlich

4. Die gemischten Typen (s. Combinationstypen).

I. Grund- oder Haupttypen.

I.	II.	III.	IV.
Wasserstoff	Wasser	Ammoniak	Sumpfgas
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}\mathrm{C}$
1 Mol. = 2 Vol.	1 Mol. = 2 Vol.	1 Mol. = 2 Vol.	1. Mol. = 2 Vol.

II. Abgeleitete Typen.



1 Mol. = 2 Vol. 1 Mol. = 2 Vol. 1 Mol. = 2 Vol.

Man sieht auf den ersten Blick, dass die abgeleiteten Typen aus den Grundtypen selbst schon durch Substitution entstehen.

HCl ist = HH, d. h. 2 Mol. Wasserstoff, in dem 1 At. H durch 1 At. Cl vertreten ist, H_2S ist $H_2\Theta$, d. h. 1 Mol. Wasser, in dem 1 At. Θ durch 1 At. S vertreten ist, und H_3P ist H_3N, in welchem an die Stelle des Stickstoffs der Phosphor getreten ist.

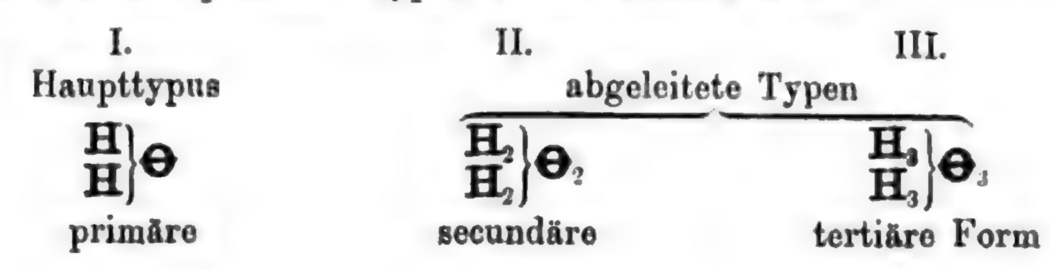
III. Multiple Typen.

Es werden darunter einfache Multipla der Grund- oder Haupttypen oder der abgeleiteten Typen verstanden; man nennt sie auch wohl **secundäre** und **tertiäre** Formen. Diese abgeleiteten multiplen Typen sind gleichzeitig **condensirte**, d. h., der Raum, welchen ein Molekül derselben in Gasgestalt einnimmt, ist ebenfalls = 2 Volumina.

1. Aus dem Typus Wasserstoff werden abgeleitet:

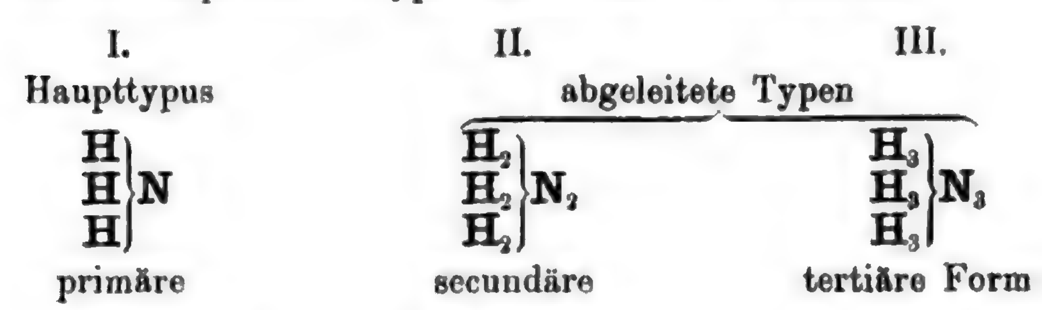
I.	II.	III.
Haupttypus	abgeleitete Typen	
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}$
primäre	secundäre	tertiäre Form

2. Aus dem primären Typus Wasser leiten sich ab:

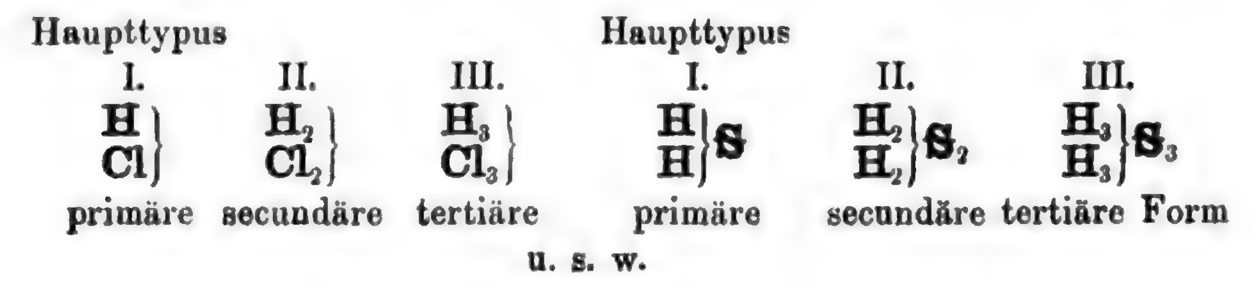


Digitized by Google

3. Aus dem primären Typus Ammoniak leiten sich ab:



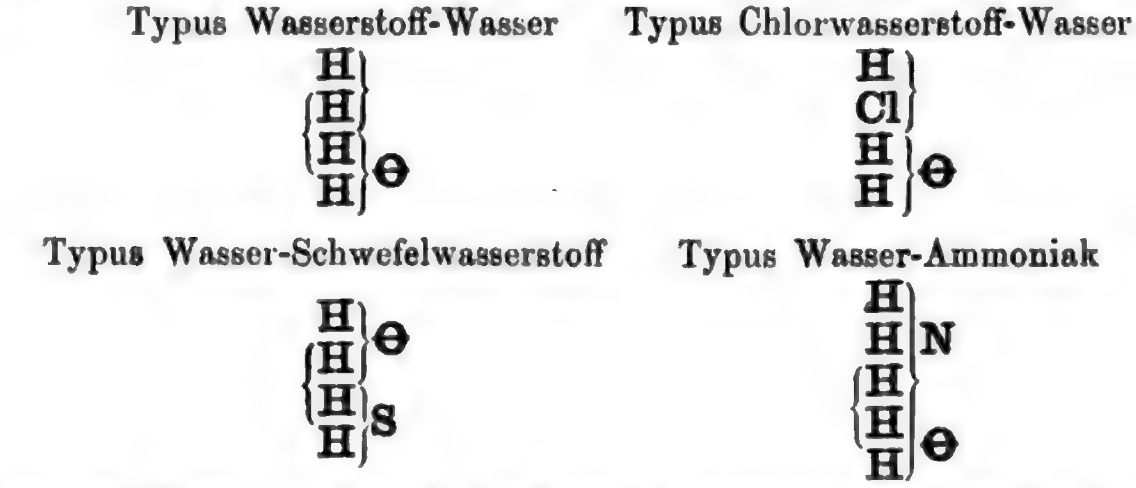
In derselben Weise werden die multiplen Typen aus den abgeleiteten gebildet:



u. s. w.

IV. Gemischte oder Combinationstypen.

Sie entstehen durch Vereinigung zweier Typen zu einem Molekül und sind ebenfalls condensirte Typen. Die wichtigeren aufgestellten sind:



letzterer Typus wird auch als Typus Ammoniumoxydhydrat bezeichnet und geschrieben

$$\left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

und ist dann ein abgeleiteter Typus; er ist $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, im welchem 1 At. H durch das Radical Ammonium NH_4 vertreten ist.

Aus diesen Typen: Grundtypen wie abgeleiteten, multiplen und gemischten, versuchte nun die Typentheorie die organischen Verbindungen in der Art abzuleiten, dass sie annahm, dass in letzteren der Wasserstoff des Typus ganz oder zum Theil durch organische Radicale und in den Salzen der

Digitized by Google

organischen *Säuren durch Metalle vertreten* sei. Als Ausdruck dieser Annahme erscheinen die *typischen Formeln*.

Typische Formeln.

Man kann dieses auch wohl so ausdrücken: Die organischen Verbindungen, oder besser ihre *Moleküle* können betrachtet werden als Wasserstoff-, Wasser-, Ammoniak-, Schwefelwasserstoff-Moleküle u. s. w., in welchen der Wasserstoff ganz oder zum Theil durch organische Radicale ersetzt ist.

Die organischen Radicale vertreten sonach in den Typen den *Wasserstoff*. In Bezug auf diese Vertretbarkeit aber erscheinen die Radicale als:

Ein- und mehratomige Radicale.

1. *Einatomige* Radicale, worunter solche verstanden werden, welche eine freie Verwandtschaftseinheit enthalten, sich mit 1 Atom eines *einwerthigen* Elementes zu einer *gesättigten* Verbindung vereinigen und 1 Atom Wasserstoff in den Typen ersetzen können.

2. *Zweiatomige* Radicale, solche, welche *zwei* freie Verwandtschaftseinheiten enthalten, sich mit 2 Atomen eines *einwerthigen* und mit 1 Atom eines *zweiwerthigen* Elementes zu *gesättigten* Verbindungen vereinigen und 2 Atome Wasserstoff in den Typen ersetzen.

3. *Dreiatomige* Radicale, solche, welche *drei* freie Verwandtschaftseinheiten enthalten, sich mit 3 Atomen eines *einwerthigen*, mit 1 Atom eines *dreiwerthigen*, und mit 1 Atom eines *zweiwerthigen* und 1 Atom eines *einwerthigen* Elements zu *gesättigten* Verbindungen vereinigen und welche 3 Atome Wasserstoff in den Typen ersetzen.

Einatomige Radicale sind z. B. *Methyl*, $ЄH_3$, *Aethyl*, $Є_2H_5$, *Phenyl*, $Є_6H_5$, *Amyl*, $Є_5H_{11}$, *Benzoyl*, $Є_7H_5Θ$, *Acetyl*, $Є_2H_3Θ$, *Cyan*, $ЄN$, u. s. w.

Zweiatomig sind: *Succinyl*, $Є_4H_4Θ_2$, *Salicyl*, $Є_7H_4Θ$, *Lactyl*, $Є_3H_4Θ$, *Aethylen*, $Є_2H_4$, u. s. w.

Dreiatomig sind z. B. *Citryl*, $Є_6H_5Θ_4$, *Glyceryl*, $Є_3H_5$.

Um die *Valenz*, oder wie man es auch wohl nennt, Atomigkeit der Radicale anzuzeigen, setzen einige Chemiker *über* oder *neben* die *Formel der betreffenden Radicale* so viele Kommastriche, als dieselben *Atome H* vertreten, also

das einatom. Radical *Aethyl*, $Є_2H_5$, wird geschr. $Є_2\overset{'}{H}_5$ oder $Є_2H_5'$

das zweiatomige *Succinyl*, $Є_4H_4Θ_2$ „ „ $Є_4\overset{''}{H}_4Θ_2$ „ $Є_4H_4Θ_2''$

das dreiatomige *Citryl*, $Є_6H_5Θ_4$ „ „ $Є_6\overset{'''}{H}_5Θ_4$ „ $Є_6H_5Θ_4'''$

In welcher Weise nun nach diesen Prämissen die Formeln organischer Verbindungen typisch construirt werden, versinnlichen nachstehende Beispiele.

Typus **Wasserstoff** $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$

Erläuterung der Ableitung organischer Verbindungen aus den Typen durch Beispiele.

Aldehyd, $\text{Є}_2H_4\Theta$, ist . . . . $\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\overset{\prime}{H}_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}$

d. h. ein Molkül Wasserstoff, in welchem ein Atom Wasserstoff durch das Radical $\text{Є}_2H_3\Theta$ vertreten ist.

Keton, $\text{Є}_3H_6\Theta$, ist . . . . $\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\overset{\prime}{H}_3\Theta\\\text{Є}\overset{\prime}{H}_3\end{matrix}\right\}$

d. h. $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$, in welchem ein Atom **H** durch $\text{Є}_2\overset{\prime}{H}_3\Theta$, Acetyl und das andere durch $\text{Є}\overset{\prime}{H}_3$, Methyl, vertreten ist.

Typus **Wasser** $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$

Alkohol, $\text{Є}_2H_6\Theta$, kann betrachtet werden als . . . $\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\overset{\prime}{H}_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta$

d. h. als ein Molekül **Wasser** in dem 1 Atom H durch das Radical Aethyl Є_2H_5 vertreten ist.

Essigsäure, $\text{Є}_2H_4\Theta_2$, ist typisch . . . . $\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\overset{\prime}{H}_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$

Essigsaures Kali, $\text{Є}_2H_3K\Theta_2$ . . . . $\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\overset{\prime}{H}_3\Theta\\K\end{matrix}\right\}\Theta$

Essigäther, $\text{Є}_4H_8\Theta_2$ . . . . $\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\overset{\prime}{H}_3\Theta\\\text{Є}_2\overset{\prime}{H}_5\end{matrix}\right\}\Theta$

Benzoësäure, $\text{Є}_7H_6\Theta_2$ . . . . $\left.\begin{matrix}\text{Є}_7\overset{\prime}{H}_5\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$

Milchsäureanhydrid, $\text{Є}_3H_4\Theta_2$ . . . . $\text{Є}_3\overset{\prime\prime}{H}_4\Theta\}\Theta$

d. h. es werden im Milchsäureanhydrid die beiden Atome **H** des Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ durch das zweiatomige Radical $\text{Є}_3\overset{\prime\prime}{H}_4\Theta$ substituirt gedacht.

Typus **Wasser** $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ und $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$

Vom Typus **Wasser**, secundäre Form, leiten sich beispielsweise ab:

Bernsteinsäure, $\text{Є}_4H_6\Theta_4$ . . . . $\left.\begin{matrix}\text{Є}_4\overset{\prime\prime}{H}_4\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$

Aethylenalkohol, $\text{Є}_2H_6\Theta_2$ . . . . $\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\overset{\prime\prime}{H}_4\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$

Digitized by Google

Vom Typus **Wasser**, tertiäre Form:

Cyanursäure, $Ɵ_3H_3N_3Θ_3$ . . . . $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Ɵ_3N_3}\\ H_3\end{matrix}\right\}Θ_3$

Glycerin, $Ɵ_3H_8Θ_3$ . . . . $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Ɵ_3H_5}\\ H_3\end{matrix}\right\}Θ_3$.

Typus **Chlorwasserstoff** $\left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\}$ und **Schwefelwasserstoff** $\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}S$

Benzoylchlorür, $Ɵ_7H_5Θ,Cl$ . . . . $\left.\begin{matrix}\overset{'}{Ɵ_7H_5Θ}\\ Cl\end{matrix}\right\}$

Mercaptan, $Ɵ_2H_6S$ . . . . $\left.\begin{matrix}\overset{'}{Ɵ_2H_5}\\ H\end{matrix}\right\}S$

u. s. w.

Typus **Ammoniak** $\left.\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$

Aethylamin, $Ɵ_2H_7N$ . . . . $\left.\begin{matrix}\overset{'}{Ɵ_2H_5}\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$

Diäthylamin, $Ɵ_4H_{11}N$ . . . . $\left.\begin{matrix}\overset{'}{Ɵ_2H_5}\\ \overset{'}{Ɵ_2H_5}\\ H\end{matrix}\right\}N$

Triäthylamin, $Ɵ_6H_{15}N$ . . . . $\left.\begin{matrix}\overset{'}{Ɵ_2H_5}\\ \overset{'}{Ɵ_2H_5}\\ \overset{'}{Ɵ_2H_5}\end{matrix}\right\}N$

Benzamid, $Ɵ_7H_7NΘ$. . . . . $\left.\begin{matrix}\overset{'}{Ɵ_7H_5Θ}\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$

Phenylbenzamid, $Ɵ_{13}H_{11}NΘ$ . . . . $\left.\begin{matrix}\overset{'}{Ɵ_7H_5Θ}\\ \overset{'}{Ɵ_6H_5}\\ H\end{matrix}\right\}N$

Typus **Ammoniak** $\left.\begin{matrix}H_2\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$ und $\left.\begin{matrix}H_3\\ H_3\\ H_3\end{matrix}\right\}N_3$

Succinamid, $Ɵ_4H_8N_2Θ_2$ . . . . $\left.\begin{matrix}\overset{''}{Ɵ_4H_4Θ_2}\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$

Citramid, $Є_6H_{11}N_3\Theta_4$ . . . . $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{Є_6H_5\Theta_4}\\ \mathbf{H}_3\\ \mathbf{H}_3\end{matrix}\right\}\mathbf{N}_3$

Typus **Ammoniumoxydhydrat** $\left.\begin{matrix}\mathbf{NH}_4\\ \mathbf{H}\end{matrix}\right\}\boldsymbol{\Theta}$

Dieser Typus wird als ein aus den Typen Wasser und Ammoniak durch Vereinigung zu einem Molekül entstandener gemischter Typus auch geschrieben:

$$\left.\begin{matrix}\mathbf{H}\\ \mathbf{H}\\ \mathbf{H}\end{matrix}\right\}\mathbf{N}\qquad \left\{\begin{matrix}\mathbf{H}\\ \mathbf{H}\end{matrix}\right.\qquad \left.\begin{matrix}\mathbf{H}\\ \mathbf{H}\end{matrix}\right\}\boldsymbol{\Theta}$$

Teträthyliumoxydhydrat, $Є_8H_{21}N\Theta$ . . . $\left.\begin{matrix}\mathbf{N}(\overset{\prime}{Є_2H_5})_4\\ \mathbf{H}\end{matrix}\right\}\boldsymbol{\Theta}$

Succinaminsäure, $Є_4H_7N\Theta_3$ . . . . . $\left.\begin{matrix}\mathbf{NH}_2(\overset{\prime\prime}{Є_4H_4\Theta_2})\\ \mathbf{H}\end{matrix}\right\}\boldsymbol{\Theta}$

Die Formeln dieser beiden Verbindungen können auch geschrieben werden:

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{Є_2H_5}\\ \overset{\prime}{Є_2H_5}\\ \overset{\prime}{Є_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathbf{N}\quad \left.\begin{matrix}\overset{\prime}{Є_2H_5}\\ \mathbf{H}\end{matrix}\right\}\boldsymbol{\Theta}\qquad\qquad \left.\begin{matrix}\mathbf{H}\\ \mathbf{H}\end{matrix}\right\}\mathbf{N}\quad \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{Є_4H_4\Theta_2}\\ \mathbf{H}\end{matrix}\right\}\boldsymbol{\Theta}$$

Teträthyliumoxydhydrat Succinaminsäure

Diese Beispiele werden genügen, um den Gesichtspunkt, von welchem aus die Typentheorie die organischen Verbindungen auffasste, zu erläutern und von den typischen Formeln einen Begriff zu geben. Dass wir die dem Typus angehörenden Elemente grösser drucken, geschieht in diesem für Anfänger bestimmten Lehrbuche nur aus dem Grunde, um den Typus in den abgeleiteten Verbindungen recht deutlich hervortreten zu lassen und namentlich um zu versinnlichen, was darin von dem Typus übrig bleibt.

Dabei ist aber wohl zu berücksichtigen, dass die typischen Formeln nicht die factische Lagerung der Atome wiedergeben sollen, sondern nur ein einfacherer und in vielen Fällen naturgemässerer Ausdruck für die Metamorphosen sein sollen, deren eine organische Verbindung fähig ist, sie bezeichnen Beziehungen, Analogien und Umsetzungen der organischen Verbindungen. Der Typus ist die Vergleichseinheit

für alle organischen Verbindungen, welche analoges Verhalten zeigen wie er, oder welche das Product analoger Umsetzungen sind.

Die Formel

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{\shortmid\shortmid}{H}_5 \\ \mathbf{H}\end{matrix}\right\}\mathbf{\Theta}$$

für den Alkohol z B. sagt also, dass in dieser organischen Verbindung eine Atomgruppe $\Theta_2 H_5$ als einatomiges Radical fungirt, welche sich in andere Verbindungen übertragen lässt, sich mit Chlor, Brom etc. und anderen einwerthigen Elementen zu verbinden fähig ist, selbst wieder aber durch andere einatomige organische Radicale vertreten werden kann. Sie besagt ferner, dass im Alkohol noch 1 Atom Wasserstoff vorhanden ist, welcher nicht dem Radicale angehört, sogenannter typischer Wasserstoff, welcher nun seinerseits ebenfalls wieder durch einatomige organische Radicale, durch Metalle etc. vertretbar ist, dass endlich das im Alkohol enthaltene Sauerstoffatom dem Wasserreste, dem Reste des Moleküls des Wassers und nicht dem Radicale angehört.

Einfluss der Typentheorie auf die anorganische Chemie.

Wir haben bereits weiter oben erwähnt, dass die Durchführung der Typentheorie in der organischen Chemie nicht ohne Rückwirkung auf die anorganische Chemie bleiben konnte. Anorganische Verbindungen gehen nämlich nicht selten in die Zusammensetzung organischer Verbindungen ein und es ist klar, dass, wenn derartige Körper durch typische Formeln ausgedrückt werden, dieses nur unter der Voraussetzung geschehen kann, dass die Principien, welche der Typentheorie zu Grunde liegen, auch auf die anorganischen Verbindungen selbst ausgedehnt werden. Dieses erscheint insbesondere bei den Salzen und bei den Säuren nothwendig.

Rückwirkung derselben auf die Formeln gewisser anorganischer Verbindungen.

Theorie der ein- und mehrbasischen Säuren.

Einbasische organische Säuren sind nach unserer bereits im ersten Bande gegebenen Definition solche, die nur 1 Atom durch Metalle vertretbaren Wasserstoff enthalten, mehrbasische aber solche, welche mehr wie 1 Atom durch Metalle vertretbaren Wasserstoff enthalten.

Die Essigsäure z. B. ist eine einbasische Säure. Ihre typische Formel ist:

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{\shortmid}{H}_3\Theta \\ \mathbf{H}\end{matrix}\right\}\mathbf{\Theta}$$

Ihre Salze haben, wenn wir mit M ein beliebiges einwerthiges Metall bezeichnen, die Formel

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{\shortmid}{H}_3\Theta \\ \mathbf{M}\end{matrix}\right\}\mathbf{\Theta}$$

es ist in ihnen der typische Wasserstoff durch Metalle vertreten.

Eine zweibasische Säure ist die Bernsteinsäure. Ihre typische Formel ist

$$\left.\begin{matrix}\Theta_4\overset{\shortmid\shortmid}{H}_4\Theta_2 \\ \mathbf{H}_2\end{matrix}\right\}\mathbf{\Theta}_2$$

sie enthält demnach zwei durch Metalle vertretbare Atome Wasserstoff;

je nachdem beide Atome, oder nur eines durch Metalle vertreten werden, bilden sich aus ihr zwei Reihen von Salzen: *neutrale* und *saure*.

Ihre neutralen Salze enthalten an der Stelle von 2 Atomen **H** 2 Atome Metall.

Ihre sauren Salze enthalten 1 Atom Metall und noch 1 Atom vertretbaren **H**:

$$\left.\begin{matrix} C_4\overset{\prime\prime}{H_4}O_2 \\ Na \end{matrix}\right\}\mathbf{O}_2 \qquad\qquad \left.\begin{matrix} C_4\overset{\prime\prime}{H_4}O_2 \\ Na\mathbf{H} \end{matrix}\right\}\mathbf{O}_2$$

Neutrales bernsteinsaures Natrium — Saures bernsteinsaures Natrium

Die Citronensäure ist eine dreibasische Säure. Ihre typische Formel ist:

$$\left.\begin{matrix} C_6\overset{\prime\prime\prime}{H_5}O_4 \\ \mathbf{H}_3 \end{matrix}\right\}\mathbf{O}_3$$

sie enthält also 3 Atome durch Metalle vertretbaren **H**. Je nachdem 3, 2 oder 1 Atom durch Metalle wirklich vertreten sind, entstehen drei Reihen von Salzen: 1. neutrale, 2. saure erster Ordnung und 3. saure zweiter Ordnung:

$$\left.\begin{matrix} C_6\overset{\prime\prime\prime}{H_5}O_4 \\ M_3 \end{matrix}\right\}\mathbf{O}_3 \qquad \left.\begin{matrix} C_6\overset{\prime\prime\prime}{H_5}O_4 \\ \mathbf{H}M_2 \end{matrix}\right\}\mathbf{O}_3 \qquad \left.\begin{matrix} C_6\overset{\prime\prime}{H_5}O_4 \\ \mathbf{H}_2M \end{matrix}\right\}\mathbf{O}_3$$

Neutrales Salz — Erstes saures Salz — Zweites saures Salz

In der That bildet die Citronensäure diese drei Reihen von Salzen.

Es ist eine aus der Typentheorie nothwendig folgende Consequenz, *alle Säuren, die saure Salze bilden, als mehrbasische zu betrachten* und je nach der Zahl der durch Metalle vertretbaren Atome Wasserstoff von den Typen

$$\left.\begin{matrix} \mathbf{H}_2 \\ \mathbf{H}_2 \end{matrix}\right\}\mathbf{O}_2 \text{ und } \left.\begin{matrix} \mathbf{H}_3 \\ \mathbf{H}_3 \end{matrix}\right\}\mathbf{O}_3$$

u. s. w. abzuleiten.

Indem die Typentheorie diese Betrachtungsweise auf die anorganischen Säuren ausdehnte, war man genöthigt, auch in den anorganischen Säuren Radicale anzunehmen, die in den Typen den typischen Wasserstoff vertreten.

So nimmt man in der Salpetersäure das Radical *Nitroyl*: $\overset{\prime}{N}O_2$, in der salpetrigen Säure das Radical $\overset{\prime}{N}O$, in der Schwefelsäure das zweiatomige Radical *Sulfuryl*, $\overset{\prime\prime}{S}O_2$, in der dreibasischen Phosphorsäure das dreiatomige Radical *Phosphoryl*, $\overset{\prime\prime\prime}{P}O$, in der Kohlensäure das zweiatomige Radical *Carbonyl*, $\overset{\prime\prime}{C}O$, an.

Nachstehend geben wir die typischen Formen einiger anorganischer Säuren:

Digitized by Google

Typus $\left.\begin{matrix}\mathbf{H}\\ \mathbf{H}\end{matrix}\right\}\Theta$

$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{N}\Theta_2\\ \mathbf{H}\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{N}\Theta_2\\ \overset{\prime}{N}\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{N}\Theta\\ \mathbf{H}\end{matrix}\right\}\Theta$	$\overset{\prime\prime}{S}\Theta_2\}\Theta$	$\overset{\prime\prime}{C}\Theta\}\Theta$
Salpetersäure	Salpetersäure-anhydrid	Salpetrige Säure	Schwefelsäure-anhydrid	Kohlensäure-anhydrid

Typus			Typus	
$\left.\begin{matrix}\mathbf{H}_2\\ \mathbf{H}_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{S}\Theta_2\\ \mathbf{H}_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C}\Theta\\ \mathbf{H}_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\mathbf{H}_3\\ \mathbf{H}_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{P}\Theta\\ \mathbf{H}_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$
	Schwefelsäure	Kohlensäure		Dreibasische Phosphorsäure

Die Salze leiten sich aus diesen typischen Formeln von selbst ab.

Bezüglich der Formeln anderer anorganischer Säuren herrschte Verschiedenheit der Ansichten. So gaben die Einen der schwefligen Säure die typische Formel:

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{S}\Theta\\ \mathbf{H}_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

und nahmen darin das Radical $S\Theta$, sonach ein sauerstoffärmeres wie das der Schwefelsäure an, während Andere diese Säure von dem gemischten Typus:

$$\left.\begin{matrix}\mathbf{H}\\ \left\{\begin{matrix}\mathbf{H}\\ \mathbf{H}\end{matrix}\right.\\ \mathbf{H}\end{matrix}\right\}\Theta \quad \text{ableiteten, und sie schrieben} \quad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathbf{H}\\ \overset{\prime\prime}{S}\Theta_2\end{matrix}\right\}\\ \mathbf{H}\}\Theta\end{matrix}$$

Wasserstoff-Wasser

Die unterschweflige Säure wurde von Einigen abgeleitet von dem gemischten Typus:

$$\left.\begin{matrix}\mathbf{H}\\ \left\{\begin{matrix}\mathbf{H}\\ \mathbf{H}\end{matrix}\right.\\ \mathbf{H}\end{matrix}\right\}S \quad \text{und geschrieben} \quad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathbf{H}\\ \overset{\prime\prime}{S}\Theta_2\end{matrix}\right\}\\ \mathbf{H}\}S\end{matrix}$$

Die Borsäure wurde geschrieben $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{Bo}\\ \mathbf{H}_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$, während einige Chemiker die Formeln der Meta- und Phosphorsäure sich wie folgt typisch zurechtlegten:

Metaphosphorsäure		Pyrophosphorsäure	Typus
$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{P}\Theta\\ \mathbf{H}\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\mathbf{H}_2\\ \mathbf{H}_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{P}\Theta\\ \overset{\prime\prime\prime}{P}\Theta\\ \mathbf{H}_4\end{matrix}\right\}\Theta_5$	$\left.\begin{matrix}\mathbf{H}_5\\ \mathbf{H}_5\end{matrix}\right\}\Theta_5$

Es ist in der That gelungen, die Atomcomplexe Sulfuryl, $S\Theta_2$, Carbonyl, $C\Theta$, Nitroyl, $N\Theta_2$, in andere Verbindungen überzutragen und damit eine Berechtigung für ihre Annahme zu gewinnen; so kann z. B. die Sulfaminsäure geschrieben werden:

$$\left.\begin{matrix}NH_2(\overset{''}{S}\Theta_2)\\H\end{matrix}\right\}\Theta \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix}H\\H\\\overset{''}{S}\Theta_2\end{matrix}\right\}N \;\; H\}\Theta \qquad \text{Typus} \;\; \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N \;\; \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

die Carbaminsäure:

$$\left.\begin{matrix}NH_2(\overset{''}{C}\Theta)\\H\end{matrix}\right\}\Theta \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix}H\\H\\\overset{''}{C}\Theta\end{matrix}\right\}N \;\; H\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N \;\; \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

für welche Formeln auch die Bildungsweise dieser Verbindungen spricht, allein in anderen Fällen ist die Annahme derartiger Radicale in anorganischen Säuren bis jetzt noch rein hypothetisch und nur als eine auf anorganische Verbindungen übergreifende Consequenz der Typentheorie zu betrachten. Aehnlich construirt man die typischen Formeln anorganischer Basen, z. B.:

Kalihydrat	Kali	Barythydrat	Baryt	Eisenoxydhydrat
$\left.\begin{matrix}\overset{'}{K}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\overset{'}{K}\\\overset{'}{K}\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{Ba}\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\overset{''}{Ba}\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Fe}\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$

u. s. w.

Dem aufmerksamen Leser wird es nicht entgangen sein, dass die Haupt- und Grundtypen der Typentheorie mit den Structurmodellen zusammenfallen, deren wir uns im ersten Bande dieses Werkes zur Erläuterung der Werthigkeit der Elementaratome bedienten. Aus den dort gegebenen Erörterungen folgt, dass die Moleküle des Wasserstoffs, HH, des Wassers, $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, des Ammoniaks, $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, gesättigte sind. Allein die Typentheorie sah sich genöthigt, ausser den Grund- oder primären Typen auch noch multiple und Combinationstypen anzunehmen und es entsteht nun die Frage, inwiefern eine derartige Annahme mit der Lehre von der Valenz oder Werthigkeit in Einklang zu bringen ist. In der That ist ein Molekül $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ für sich ebenso wenig denkbar, wie ein Molekül $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta \; \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ Allein die Verankerung zweier Moleküle wird möglich und verständlich, wenn mehratomige Radicale an die Stelle von Wasserstoffatomen beider Moleküle treten.

Digitized by Google

Eine Vereinigung von mehreren Molekülen der Typen nimmt die Typentheorie in der That nur da an, wo durch Eintritt eines mehratomigen Radicals an die Stelle von 2 oder 3 Atomen Wasserstoff eine Ursache der Verankerung stattfindet.

Ein zweiatomiges Radical kann zwei Moleküle Wasser oder Ammoniak vereinigen, z. B.:

Typus — Schwefelsäure — Typus — Carbamid

$$\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right. \quad \left.\begin{matrix}H\\\overset{\prime\prime}{S}\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta_2 \text{ oder } \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{S}\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 \qquad \left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\end{matrix}\right. \quad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N\\\overset{\prime\prime}{C\Theta}\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N\end{matrix} \text{ oder } \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C\Theta}\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$$

Ein dreiatomiges Radical vermag drei Moleküle der Typen zu verankern:

Typus — Phosphorsäure — Glycerin

$$\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right. \quad \begin{matrix}H\}\Theta\\\overset{\prime\prime\prime}{P}\Theta\}\Theta\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix} \text{ oder } \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{P}\Theta\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3 \qquad \begin{matrix}H\}\Theta\\\overset{\prime\prime\prime}{C_3H_5}\}\Theta\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix} \text{ oder } \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C_3H_5}\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$$

Ein mehratomiges Radical kann endlich durch mehrmaligen Eintritt eine grössere Anzahl von Molekülen der Typen vereinigen:

Typus — Diäthylenalkohol — Typus — Pyrophosphorsäure

$$\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right. \quad \begin{matrix}H\}\Theta\\\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_2H_4}\\C_2H_4\end{matrix}\right\}\Theta\\H\}\Theta\end{matrix} \text{ oder } \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_2H_4}\\\overset{\prime\prime}{C_2H_4}\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3 \qquad \left.\begin{matrix}H_5\\H_5\end{matrix}\right\}\Theta_5 \quad \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{P}\Theta\\\overset{\prime\prime\prime}{P}\Theta\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_5$$

In ähnlicher Weise können auch mehrere Moleküle verschiedener Typen durch mehratomige Radicale zusammengehalten werden, z. B.

Typus — Schwefl. Säure — Salicyl. Säure — Typus — Glycin

$$\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right. \quad \begin{matrix}H\}\\\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{S}\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix} \quad \begin{matrix}H\}\\\left.\begin{matrix}C_7H_4\overset{\prime\prime}{\Theta}\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix} \qquad \left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right. \quad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}C_2H_2\overset{\prime\prime}{\Theta}\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}$$

Auffassung der wechselseitigen Zersetzung durch die Typentheorie.

Auf welche Weise die Typentheorie den bei organischen Substanzen häufigsten Modus chemischer Wirkungen: die wechselseitige Zersetzung, anschaulich macht, zeigen nachstehende Beispiele:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}\right\}O \quad + \quad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\} \quad = \quad \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} \quad + \quad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$$

Kaliumäthylat — Chloräthyl — Chlorkalium — Aether

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O \quad + \quad \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\} \quad = \quad \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} \quad + \quad \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$$

Essigsaures Kali — Chloracetyl — Chlorkalium — Essigsäureanhydrid

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Cl\end{matrix}\right\} \quad + \quad \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N \quad = \quad \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} \quad + \quad \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Chlorbenzoyl — Ammoniak — Salzsäure — Benzamid

Schematisch:

Kaliumäthylat	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}\right\}O$		$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$	Aether
und		geben		und
Chloräthyl	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$		$\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$	Chlorkalium

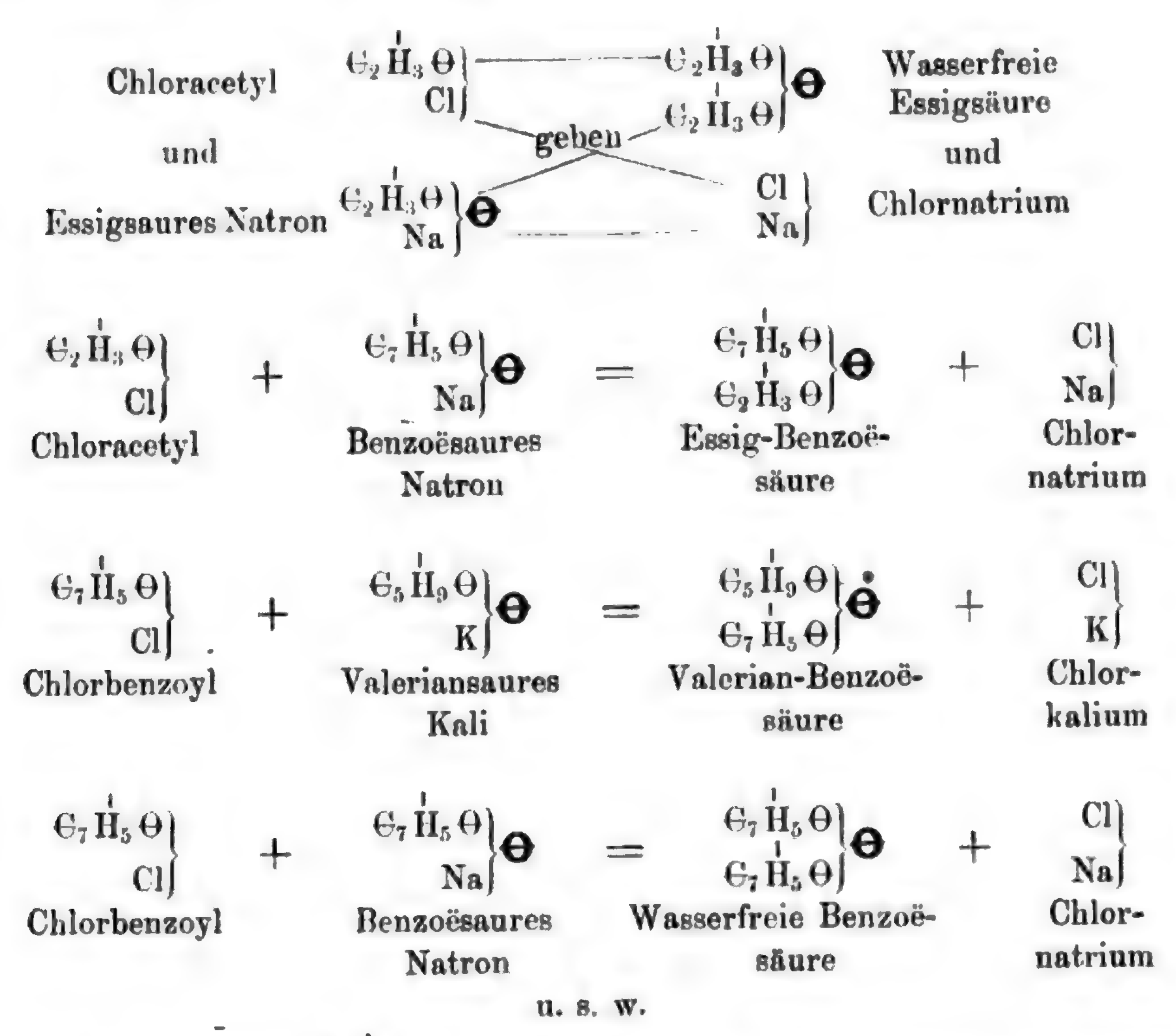
Es lässt sich nicht läugnen, dass die Grundideen der Typentheorie sich für die Entwickelung der organischen Chemie fruchtbringend erwiesen haben. Die Entdeckung der sogenannten Ammoniakbasen gehört zu den wichtigsten der Neuzeit und ist selbst der Grundstein für den Aufbau des Systems geworden ebenso ist die Darstellung der wasserfreien Säuren, der gemischten Aether, sowie die künstliche Gewinnung gewisser organischer Verbindungen durch die der Typentheorie zu Grunde liegenden Anschauungen veranlasst.

Theoretische und praktische Wichtigkeit der Typentheorie.

Wenn das Essigsäurehydrat wirklich $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$, d. h. 1 Mol. Wasser ist, in welchem 1 Atom H durch das einatomige Säureradical Acetyl: C_2H_3O ersetzt ist, so kann aus dem Essigsäurehydrat durch blossen Austritt von Wasser die wasserfreie Essigsäure nicht gebildet werden, da dann das Essigsäurehydrat nur 1 Atom typischen, oder ersetzbaren Wasserstoffs enthält, somit nicht genug, um sich mit Sauerstoff zu $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ zu vereinigen. In der That gelang es bis dahin nicht, durch Austritt von Wasser aus dem Essigsäurehydrat wasserfreie Essigsäure darzustellen. Aber wenn es gelänge, so schloss man weiter, das vertretbare Atom H im Essigsäurehydrat durch das Säureradical C_2H_3O: Acetyl, zu ersetzen, so hätte man dann eine Verbindung, die Essigsäure wäre, ohne vertretbaren Wasserstoff, somit keine Säure mehr, sondern ein Anhydrid: wasserfreie Essigsäure. Indem man die Chlorverbindungen der einbasischen Säureradicale darstellen lernte, gewann man dadurch ein Mittel, eine derartige Vertretung des typischen Wasserstoffs in dem Essigsäurehydrat und anderen einbasischen Säurehydraten durch Säureradicale zu versuchen. Chloracetyl

Ammoniakbasen, Anhydride, gemischte Aether.

z. B. und **essigsaures Natron** konnte sich dann möglicher Weise zu Chlornatrium und Essigsäureanhydrid, d. h. zu Essigsäure, in der der typische Wasserstoff durch Acetyl ersetzt ist, umsetzen. Der Erfolg bestätigte die Voraussetzung, ja noch mehr, es zeigte sich, dass der typische Wasserstoff in einbasischen Säuren auch durch **andere** Säureradicale vertreten werden könne, wodurch die sogenannten **gemischten wasserfreien organischen Säuren** entstehen.



Mehratomige Alkohole.

Der Alkohol $\left.\begin{array}{r}\mathrm{C_2\overset{\prime}{H}_5}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\Theta$ kann von einem **Wassermolekül** abgeleitet werden, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch das einatomige Radical **Aethyl** $\mathrm{C_2\overset{\prime}{H}_5}$ ersetzt ist. Wäre es nun nicht möglich, fragte man sich, Alkohole darzustellen, die auf den Typus $\left.\begin{array}{r}\mathrm{H_2}\\ \mathrm{H_2}\end{array}\right\}\Theta_2$ bezogen werden müssen und in welchen 2 Atome des typischen Wasserstoffs durch ein **zweiatomiges** Alkoholradical ersetzt wären? In dem Kohlenwasserstoffe $\mathrm{C_2\overset{\prime\prime}{H}_4}$ = **Aethylen** erkannte man ein zweiatomiges Radical und es gelang, dasselbe in den Typus $\left.\begin{array}{r}\mathrm{H_2}\\ \mathrm{H_2}\end{array}\right\}\Theta_2$ einzuführen und so einen mehratomigen Alkohol darzustellen: den Aethylenalkohol. Die Reactionen, durch die dies gelang, sind nachstehende:

I.

$$\left.\begin{matrix}C_2\overset{''}{H}_4\\J_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}(C_2\overset{\prime}{H}_3\Theta)_2\\Ag_2\end{matrix}\right\}\boldsymbol{\Theta}_2 = \left.\begin{matrix}(C_2\overset{\prime}{H}_3\Theta)_2\\C_2\overset{''}{H}_4\end{matrix}\right\}\boldsymbol{\Theta}_2 + \left.\begin{matrix}Ag_2\\J_2\end{matrix}\right\}$$

Jodäthylen	2 Mol. essigsaures Silber	Essigsaurer Athylenäther	2 Mol. Jodsilber

II.

$$\left.\begin{matrix}(C_2\overset{\prime}{H}_3\Theta)_2\\C_2\overset{''}{H}_4\end{matrix}\right\}^2\boldsymbol{\Theta} + \left.\begin{matrix}K_2\\\mathbf{H}_2\end{matrix}\right\}\boldsymbol{\Theta}_2 = \left.\begin{matrix}C_2\overset{''}{H}_4\\\mathbf{H}_2\end{matrix}\right\}\boldsymbol{\Theta}_2 + \left.\begin{matrix}(C_2\overset{\prime}{H}_3\Theta)_2\\K_2\end{matrix}\right\}\boldsymbol{\Theta}_2$$

Essigsaurer Aethylenäther	2 Mol. Kalihydrat	Aethylenalkohol	2 Mol. essigsaures Kali

Das **Glycerin** oder Oelsüss, ein bei der Verseifung der Fette auftretender, süss schmeckender neutraler Körper, dessen empirische Formel $C_3H_8\Theta_3$ ist, war seiner Constitution nach lange unbekannt und die Versuche, aus seinem Verhalten eine rationelle Formel im Sinne der Radicaltheorie zu entwickeln, blieben ohne entscheidenden Erfolg. Nachdem die Typentheorie sich mehr und mehr ausgebildet hatte und die mehratomigen Radicale angenommen waren, stellte man die Vermuthung auf, es könne das Glycerin ein *dreiatomiger* Alkohol sein, wie der Aethylenalkohol ein zweiatomiger ist. Möglicher Weise wäre die rationelle Formel des Glycerins vom Typus $\left.\begin{matrix}\mathbf{H}_3\\\mathbf{H}_3\end{matrix}\right\}\boldsymbol{\Theta}_3$ abzuleiten, indem im Typus 3 H durch das *dreiatomige* Radical $C_3\overset{'''}{H}_5$, welches wir *Glyceryl* nennen wollen, ersetzt wären, sonach $\left.\begin{matrix}C_3\overset{'''}{H}_5\\\mathbf{H}_3\end{matrix}\right\}\boldsymbol{\Theta}_3 = C_3H_8\Theta_3$. Es gelang, die *Bromverbindung* dieses Radicals wirklich darzustellen: $\left.\begin{matrix}C_3\overset{'''}{H}_5\\Br_3\end{matrix}\right\}$, und damit war ein Ausgangspunkt für die künstliche Darstellung des Glycerins und für die Verificirung obiger rationeller Formel gewonnen. Von den betreffenden theoretischen Voraussetzungen ausgehend, gelang es in der That, das *Glycerin künstlich* darzustellen und zwar durch folgende Reactionen:

I.

$$\left.\begin{matrix}C_3\overset{'''}{H}_5\\Br_3\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}(C_2\overset{\prime}{H}_3\Theta)_3\\Ag_3\end{matrix}\right\}\boldsymbol{\Theta}_3 = \left.\begin{matrix}(C_2\overset{\prime}{H}_3\Theta)_3\\C_3\overset{'''}{H}_5\end{matrix}\right\}\boldsymbol{\Theta}_3 + \left.\begin{matrix}Ag_3\\Br_3\end{matrix}\right\}$$

Bromglyceryl	3 Mol. essigsaures Silber	Essigsaures Glycerin (Triacetin)	3 Mol. Bromsilber

II.

$$\left.\begin{matrix}(C_2\overset{\prime}{H}_3\Theta)_3\\C_3\overset{'''}{H}_5\end{matrix}\right\}\boldsymbol{\Theta}_3 + \left.\begin{matrix}Ka_3\\H_3\end{matrix}\right\}\boldsymbol{\Theta}_3 = \left.\begin{matrix}C_3\overset{'''}{H}_5\\\mathbf{H}_3\end{matrix}\right\}\boldsymbol{\Theta}_3 + \left.\begin{matrix}(C_2\overset{\prime}{H}_3\boldsymbol{\Theta})_3\\Ka_3\end{matrix}\right\}\boldsymbol{\Theta}_3$$

Essigsaures Glycerin (Triacetin)	3 Mol. Kalihydrat	Glycerin	3 Mol. essigs. Kali

Digitized by Google

Bedeutung der Typentheorie für die theoretische Fortentwickelung der organischen Chemie.

Die Typentheorie ist für die theoretische Fortentwickelung der organischen Chemie in mehrfacher Beziehung sehr förderlich gewesen. Nicht nur allein ermöglichte sie eine sehr übersichtliche Classification einer grossen Zahl organischer Verbindungen, sondern es führten auch die Bestrebungen, sie auf solidere Fundamente zu stellen, dazu, den physikalischen Verhältnissen der organischen Verbindungen, namentlich den Volumverhältnissen und was damit im Zusammenhange steht, mehr Aufmerksamkeit zuzuwenden; hieraus ergaben sich die präcisen Begriffe von Atom und Molekül, durch welche die Typen einer gewissen Willkürlichkeit entkleidet wurden. Indem die Typentheorie, als nothwendige Consequenz ihrer Grundanschauungen, die zusammengesetzten Radicale in die neuere Zeit herüberrettete, modificirte sie ihren Begriff den thatsächlichen Verhältnissen angemessener.

Für eine rationellere Auffassung der Radicale.

Während nämlich die ältere Radicaltheorie die zusammengesetzten Radicale als unveränderliche, durch die Gegensätze der elektrochemischen Natur ihrer Elemente zusammengehaltene Atomcomplexe auffasste, die mit anderen Elementen oder Radicalen sich direct zu vereinigen fähig sein und, wenigstens als theoretisches Postulat, auch isolirbar sein müssen, definirte die Typentheorie die Radicale als bei gewissen Reactionen unangegriffen bleibende „Reste", die durch doppelten Austausch in die Moleküle anderer Verbindungen überführbar sind. Hiermit war nicht nur die früher beanspruchte Unveränderlichkeit, die mit zahlreichen Thatsachen im Widerspruche war, beseitigt, sondern auch das Postulat der Isolirbarkeit, welchem durch die Thatsachen ebenfalls nur in seltenen Ausnahmefällen genügt war. Die Erfahrung, dass bei verschiedenen Reactionen ein und derselbe Körper verschiedene solche Reste liefern, daher bald das eine, bald das andere Radical enthaltend angesehen werden kann, machte es unzweifelhaft, dass es nur von der Natur des einwirkenden Agens abhänge, ob der unangegriffen bleibende Rest eine noch complexere, oder eine mehr einfachere Zusammensetzung besitze. Der Typentheorie gebührt endlich das Verdienst, den Begriff der ein- und mehratomigen Radicale in die Wissenschaft eingeführt zu haben. Indem sie die einbasischen Säuren, wie die Salpetersäure, die Essigsäure, welche nur ein Atom durch Metalle vertretbaren Wasserstoffs enthalten, auf den primären Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ bezog, musste sie consequenter Weise die mehrbasischen Säuren, wie die Schwefelsäure, die Phosphorsäure, die Bernsteinsäure von einem verdoppelten oder verdreifachten Molekül Wasser, d. h. von multiplen Typen ableiten, die Radicale dieser Säuren wurden demnach zwei oder drei oder mehr Atomen Wasserstoff äquivalent angenommen, sie ersetzten zwei oder drei Atome H in zwei oder drei Molekülen Salzsäure oder einem anderen Typus. Diese Betrachtungen führten aber, wie wir oben gesehen haben, zur Entdeckung der mehratomigen Alkohole. Eine weitere, in die Periode der Entwickelung der Typentheorie fallende Erkenntniss war die des Wechsels der Basicität der Radicale; man fand nämlich, dass sich

Digitized by Google

die Basicität oder Valenz der Radicale mit dem Aus- oder Eintritt von denselben angehörigem Wasserstoff ändere, so dass einatomige Radicale durch Austritt von 1 At. H zweiatomig, durch Austritt von 2 At. H dreiatomig, umgekehrt aber dreiatomige Radicale durch Eintritt von 1 At. H zweiatomig, durch Eintritt von 2 At. H einatomig werden.

Andererseits aber wurde von den Gegnern der Typentheorie geltend gemacht, dass die typischen Formeln für die Erkenntniss des inneren Zusammenhangs der chemischen Vorgänge unzureichend seien, dass weiterhin, indem sich die Vertreter der Typentheorie von vornherein dahin aussprachen, die typischen Formeln seien keineswegs als Ausdruck der wirklichen Lagerung der Atome, sondern nur als Ausdruck gewisser Umsetzungen und Spaltungen zu betrachten und die Ermittelung der wirklichen Lagerung der Atome in chemischen Verbindungen sei eine unlösbare Aufgabe, die Theorie sich damit eine dogmatische, jede Fortentwickelung hemmende Fessel anlege. So klar und übersichtlich, so genetisch richtig endlich die Typentheorie viele organische Verbindungen auffasste, so sicher ist es andererseits, dass mit der zunehmenden Complication der Verbindungen, für die Typentheorie auch mehr die Nöthigung herantrat, zu immer complicirteren Typen die Zuflucht zu nehmen und so waren es denn namentlich auch die gemischten oder Combinationstypen, die bei den Chemikern wenig Beifall fanden. Ihre häufig ziemlich willkürliche Anwendung beraubte die Formeln ihres Hauptvorzuges: der Uebersichtlichkeit, welche auch dadurch nicht gewann, dass man vielfach anfing, die Radicale selbst weiter aufzulösen. Alle diese auch von den Anhängern der Typentheorie, wenigstens zum Theil anerkannten Mängel drängten zu einer tieferen Begründung der Affinitätserscheinungen, zur Aufsuchung neuer theoretischer Gesichtspunkte und an diesen Bestrebungen, deren Keime bereits mehrfach in den sogenannten weiter auflösenden Formeln zu Tage traten, betheiligten sich gerade jene Chemiker am lebhaftesten und erfolgreichsten, welche sich die Ausbildung der Typentheorie und ihre Verpflanzung auf deutschen Boden am angelegensten sein liessen: Kekulé an ihrer Spitze. Die von Kolbe mit aller Entschiedenheit vertretene Ansicht, dass es die höchste Aufgabe der Chemie sei, die Verbindungsweise der Elemente in den zusammengesetzten Körpern, die chemische Constitution oder, sagen wir: die Lagerung der Atome in chemischen Verbindungen zu ermitteln, kam dadurch wieder zur Geltung.

Mängel der Typentheorie.

Theorie der chemischen Structur.

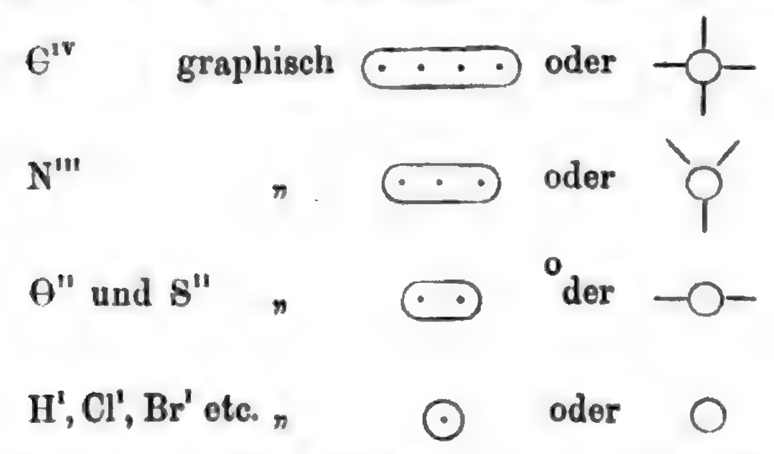
Die Grundlage dieser Theorie, welche versucht, die Natur und die Eigenschaften der chemischen Verbindungen und der zusammengesetzten Radicale aus elementaren Bedingungen abzuleiten, ist das Zurückgehen auf die Natur der Elemente selbst: auf ihre Valenz oder

Theorie der chemischen Structur.

Digitized by Google

basirt auf der Valenz der Elemente.

Werthigkeit. Indem wir bezüglich dieses Begriffes und seiner Erläuterung auf den I. Thl. dieses Werkes S. 392 u. s. f. verweisen, bemerken wir hier nur, dass bei den nachfolgenden Betrachtungen der Kohlenstoff als vierwerthig Θ^{IV}, der Sauerstoff und Schwefel als zweiwerthig Θ'', S'', der Stickstoff dreiwerthig N''', Wasserstoff, Chlor etc. dagegen einwerthig angenommen sind. Da die graphische Darstellung dieser verschiedenen Werthigkeit das Verständniss der Theorie sehr erleichtert, so geben wir dieselbe, wie sie am häufigsten dargestellt wird:



Wobei wir aber bemerken, dass die verschiedene Grösse der Zeichen der ersten Form keineswegs eine verschiedene Grösse der Atome selbst, sondern nur durch die Anzahl der die Verwandtschaftseinheiten bedeutenden Punkte die Anzahl der Valenzen oder Angriffspunkte versinnlichen soll. Bei der zweiten Form, bei welcher die von den Kugeln ausgehenden Striche die V. E. (Verwandtschaftseinheiten) versinnlichen, ist einem derartigen Missverständnisse vorgebeugt, aber es beansprucht diese Form bei Darstellungen in der Ebene so viel Raum, dass wir uns in Folgendem der ersten Form der graphischen Darstellung bedienen werden.

Hauptsatz der Theorie.

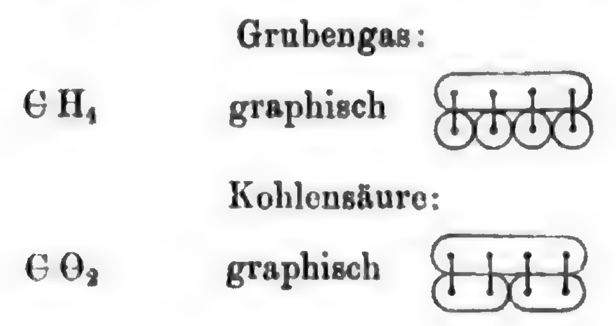
Der Hauptsatz der Theorie der chemischen Structur, so wie sie sich bis nun entwickelte, lautet:

In den organischen Verbindungen bildet der vierwerthige Kohlenstoff den Stammkern; indem sich an diesen Stammkern, direct oder indirect, andere Atome anlagern, oder kettenförmig aneinanderreihen, entstehen die verschiedenen organischen Verbindungen.

Verbindungen mit 1 At. Kohlenstoff.

Gesättigte Moleküle.

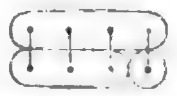
Sind bei Verbindungen mit einem Atom Kohlenstoff sämmtliche vier Verwandtschaftseinheiten desselben geradeauf gesättigt, so besitzt eine derartige Verbindung nicht mehr die Fähigkeit, weitere Elemente in sich aufzunehmen, sie stellt ein gesättigtes Molekül dar; solche Verbindungen sind z. B.:



Chlorkohlenoxyd:

Ɵ Θ Cl_2 graphisch

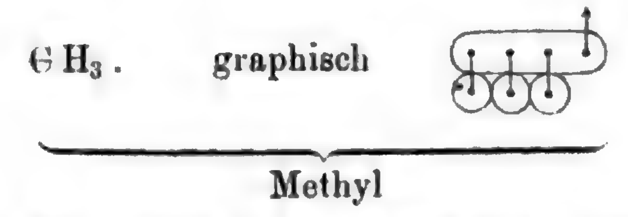
Blausäure:

Ɵ N H graphisch 

Sind dagegen von den vier Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffatoms nicht alle durch andere Atome gesättigt oder befriedigt, so verhält sich eine derartige Verbindung wie ein ungesättigtes Molekül: sie stellt ein organisches Radical dar. Solche ungesättigte Moleküle sind: Ungesättigte Moleküle oder Radicale.

1. Einatomige Radicale, wenn von den vier Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffatoms eine unbefriedigt erscheint. Derartige ungesättigte Moleküle werden zu gesättigten, durch Aufnahme eines Atoms eines einwerthigen Elements und betheiligen sich bei Wechselzersetzungen mit einer Verwandtschaftseinheit, d. h. sie ersetzen 1 At. H in den Typen. Derartige ungesättigte Moleküle und einatomige Radicale sind z. B.: Einatomige Radicale.

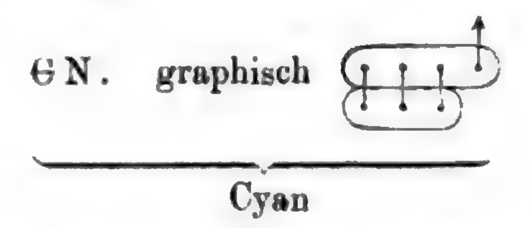
Ɵ H_3 . graphisch



Methyl

wo der Punkt . in der Formel und der Pfeil in der graphischen Darstellung die freie V. E. andeutet.

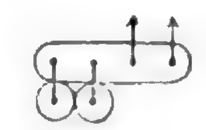
Ɵ N . graphisch



Cyan

2. Zweiatomige Radicale, wenn von den vier V. E. des Kohlenstoffatoms zwei ungesättigt sind. Derartigen ungesättigten Molekülen müssen zur Herstellung eines gesättigten Moleküls 2 Atome eines einwerthigen, oder 1 Atom eines zweiwerthigen Elementes zugeführt werden, sie verbinden sich daher mit 2 At. Cl, 1 At. Sauerstoff oder Schwefel, sie betheiligen sich bei Wechselzersetzungen mit zwei freien V. E., sie ersetzen 2 At. H in den Typen. Derartige ungesättigte Moleküle sind: Zweiatomige Radicale.

Methylen:

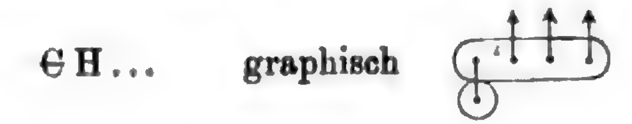
Ɵ H_2 . . graphisch 

Kohlenoxyd:

$Ȼ\Theta$.. graphisch

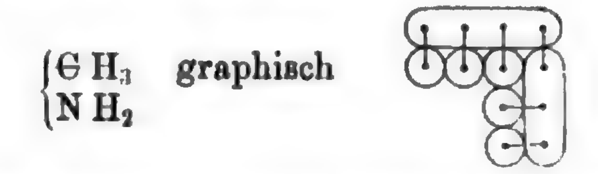
Dreiatomige Radicale.

3. Dreiatomige Radicale, wenn von den vier Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffatoms drei unbefriedigt sind. Derartige ungesättigte Moleküle binden noch 3 At. Cl, Br und ersetzen 3 At. H in den Typen. Ein solches Radical wäre z. B. das Formonyl



An eine freie V. E. eines Kohlenstoffatoms kann sich auch ein zwei- oder dreiwerthiges Element anlagern, allein es wird dann nur mit einer Verwandtschaftseinheit gebunden und führt daher 1, resp. 2 freie V. E. in das Molekül ein. Lagert sich z. B. ein zweiwerthiges Sauerstoffatom an, so wird dasselbe noch 1 At. H in die Verbindung einführen können. Eine derartige Verbindung ist der Methylalkohol, $ȻH_4\Theta$, dessen Structurformel

dargestellt werden muss. Lagert sich ein dreiwerthiges Element, z. B. Stickstoff an, so führt dieser noch 2 At. H in die Verbindung ein, wie dies beim Methylamin der Fall ist:



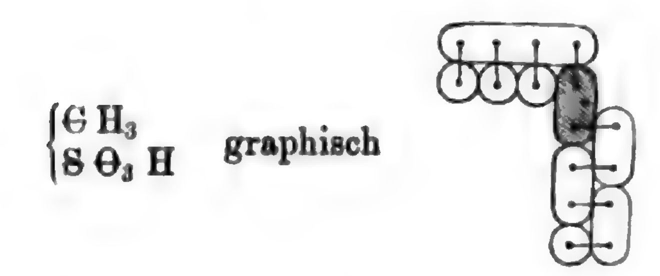
Haupt- und Seitenketten

Lagert sich an das ungesättigte Molekül $ȻH_3$ ein Schwefelatom an, so wird auch dieses eine freie V. E. in das Molekül einführen, diese kann durch 1 At. H, aber auch durch 1 At. Θ befriedigt werden, welche aber wieder nur zur Hälfte gebunden wird und weitere Elemente in die Verbindung einzuführen fähig ist. In diesem Sinne unterscheidet die Theorie zwischen:

Haupt- und Seitenketten und versteht unter letzteren diejenigen Atome einer Verbindung, welche mit dem Kohlenstoffstammkern nur indirect in Verbindung stehen, während die mit dem Kohlenstoff direct verbundenen Atome als Hauptkette bezeichnet werden.

So ist die Structurformel der Methylsulfonsäure, deren empirische Formel $ȻH_4S\Theta_3$ geschrieben wird:

Digitized by Google



worin das schraffirte zweiwerthige Element den Schwefel bedeutet, dessen eine freie V. E. noch 3 Θ und 1 H Atom als Seitenkette in das Molekül einführt.

Sind die vier V. E. des Kohlenstoffatoms unter sich völlig gleich, wie es die einfachste Annahme ist, so kann von Isomerien der Verbindungen $ꞒH_4$, $ꞒH_3$, $ꞒH_2$, ꞒN etc. nicht die Rede sein und in der That kennt man auch solche nicht.

In Verbindungen mit mehreren Atomen Kohlenstoff werden Verwandtschaftseinheiten der Kohlenstoffatome zur gegenseitigen Bindung derselben verbraucht.

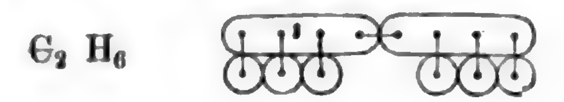
Die Annahme, dass die Elemente sich mit sich selbst zu verbinden fähig sind, ist eine nothwendige Consequenz der Molekulartheorie. Ein Molekül Wasserstoff ist = H H, d. h. es sind zwei zu einem Molekül verbundene Atome H (vergl. Bd. I, S. 384).

Berücksichtigen wir nun, dass bei organischen Verbindungen der Kohlenstoff in Anhäufungen von Kohlenstoffatomen, in einigen Verbindungen bis zu 30 und mehr auftritt, dass gerade der Kohlenstoff in den organischen Verbindungen eine grosse Beständigkeit zeigt und viel weniger leicht herausgenommen werden kann, wie die übrigen Elemente, so ist die Annahme, dass in den organischen Verbindungen die Kohlenstoffatome sich gegenseitig binden und so einen zusammengesetzten Kohlenstoffkern darstellen, sehr wahrscheinlich, und es werden dann bei Verbindungen mit mehreren Atomen Kohlenstoff die Verwandtschaftseinheiten des letzteren zum Theil zur gegenseitigen Bindung verbraucht. Eine solche Verbindung wird daher niemals so viel freie V. E. darbieten, als der Anzahl der Kohlenstoffatome entspräche.

Bindungsweise des Kohlenstoffs bei 2 At. Kohlenstoff;

Bei Verbindungen mit zwei Atomen Kohlenstoff ist es der einfachste Fall, anzunehmen, dass sich die beiden Kohlenstoffatome mit je einer V. E. binden, von den acht V. E. beider Kohlenstoffatome bleiben also noch sechs wirklich freie übrig, wie dies sich in nachstehender Weise versinnlichen lässt:

Die Verbindungen $Ꞓ_2H_6$ (Aethylwasserstoff), $Ꞓ_2H_4Cl_2$ (Aethylenchlorür), $Ꞓ_2H_5Cl$ (Chloräthyl), Aldehyd ($Ꞓ_2H_4Θ$) werden daher gesättigte Moleküle darstellen, womit die Erfahrung übereinstimmt. Denken wir uns nun von dem gesättigten Molekül



Digitized by Google

1 At. H ausgetreten, so ist der Rest: $\Theta_2 H_5$ ein einatomiges Radical von der Form

$$\begin{cases} \Theta H_3 \\ \Theta H_2 . \end{cases}$$ oder bildlich

Sind, wie dies auch vorausgesetzt wird, alle V. E. der Kohlenstoffatome unter sich gleich, so ist nur ein solches Radical möglich und in der That kennt man ausser dem Aethyl, eben diesem Radical, ein weiteres von dieser Zusammensetzung nicht.

Denkt man sich nun aber von dem gesättigten Molekül $\Theta_2 H_6$, 2 At. H ausgetreten, so ist der Rest: $\Theta_2 H_4$ ein zweiatomiges Radical, aber hier sind dann bereits zwei Fälle möglich:

$$\Theta_2 H_4 = \begin{cases} \Theta H_2 . \\ \Theta H_2 . \end{cases} \quad \text{und} \quad \begin{cases} \Theta H_3 \\ \Theta H .. \end{cases}$$

graphisch

Man kennt auch wirklich zwei Radicale von der Formel $\Theta_2 H_4$, das Aethylen und das damit isomere Aethyliden. Die Chlorverbindungen beider Radicale erhalten nachstehende Structurformeln:

$$\begin{cases} \Theta H_2 Cl \\ \Theta H_2 Cl \end{cases} \qquad \begin{cases} \Theta H_3 \\ \Theta H Cl_2 \end{cases}$$

Aethylenchlorür Aethylidenchlorür

Werden endlich dem gesättigten Molekül $\Theta_2 H_6$ 3 At. H entzogen, so muss der Rest $\Theta_2 H_3$ als dreiatomiges Radical fungiren. Wenn wir nicht annehmen wollen, das eine Kohlenstoffatom enthalte ausser der einen durch das andere Kohlenstoffatom gebundenen, keine weitere gesättigte V. E., so ist nur ein solches Radical möglich; es sind dann nämlich 2 At. H an das eine und 1 At. H an das andere Kohlenstoffatom gelagert:

$$\begin{cases} \Theta H_2 \\ \Theta H .. \end{cases}$$

bei Verbindungen mit drei und mehr Atomen Kohlenstoff.

Bei Verbindungen mit drei und mehr Atomen Kohlenstoff ist wieder die einfachste Annahme die, dass die Kohlenstoffatome sich mit je einer V. E. binden. In diesem Falle werden demnach bei Verbindungen mit 3 At. Kohlenstoff von den zwölf V. E. derselben 4, bei solchen mit 4 At. Kohlenstoff von den sechszehn V. E. 6, zur gegenseitigen Bindung verbraucht. Das gesättigte Molekül hat daher, wenn wir mit A gesättigte V. E. bezeichnen, bei Verbindungen mit 3 At. Kohlenstoff die Form $\Theta_3 A_8$, bei solchen mit 4 At. Kohlenstoff die Form $\Theta_4 A_{10}$. Für jedes neu hinzutretende Kohlenstoffatom wird daher die Zahl der V. E., die nicht in gegenseitiger Bindung stehen, um zwei V. E. erhöht.

Digitized by Google

Die Anzahl der in einem gesättigten Moleküle von n Atomen Kohlenstoff enthaltenen Wasserstoffatome, oder anderer einwerthiger Atome wird demnach ausgedrückt durch die Gleichung:

$$2 + n\,(4 - 2) = 2 + 2\,n.$$

Das gesättigte Molekül von dem Kohlenstoffkern $Ɵ_3$ besitzt, wenn wir uns die acht V. E. durch Wasserstoff oder andere einwerthige Elemente befriedigt denken, die Form:

$Ɵ_3 H_8 =$

Nehmen wir nun in diesem Molekül 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Chlor ersetzt an, so erscheint dasselbe als das Chlorür des einatomigen Radicals $Ɵ_3 H_7'$, allein solcher ungesättigter Moleküle sind zwei theoretisch möglich, nämlich:

$\begin{cases} Ɵ H_3 \\ Ɵ H_2 \\ Ɵ H_2 . \end{cases}$ graphisch

und

$\begin{cases} Ɵ H_3 \\ Ɵ H . \\ Ɵ H_3 \end{cases}$ graphisch

Denken wir uns endlich von dem gesättigten Molekül $Ɵ_3 H_8$ 2 At. H weggenommen, so verhält sich der Rest $Ɵ_3 H_6$ als ein zweiatomiges Radical, allein hier sind dann noch zahlreichere Isomeriefälle denkbar, wie nachstehende Zusammenstellungen lehren:

1.	2.	3.	4.
$\begin{cases} Ɵ H .. \\ Ɵ H_2 \\ Ɵ H_3 \end{cases}$	$\begin{cases} Ɵ H_3 \\ Ɵ .. \\ Ɵ H_3 \end{cases}$	$\begin{cases} Ɵ H_3 \\ Ɵ H . \\ Ɵ H_2 . \end{cases}$	$\begin{cases} Ɵ H_2 . \\ Ɵ H_2 \\ Ɵ H_2 . \end{cases}$

Entzieht man endlich dem gesättigten Molekül $Ɵ_3 H_8$ 3 At. H, so verhält sich der Rest wie ein dreiatomiges Radical, die Anzahl der möglichen Isomeriefälle ist aber dann eine noch grössere, wie nachstehende Formeln erläutern:

	1.	2.	3.	4.	5.
$\begin{cases} Ɵ H_3 \\ Ɵ H_2 \\ Ɵ H_3 \end{cases}$	$\begin{cases} Ɵ ... \\ Ɵ H_2 \\ Ɵ H_3 \end{cases}$	$\begin{matrix} Ɵ H .. \\ Ɵ H_2 \\ Ɵ H_2 . \end{matrix}$	$\begin{cases} Ɵ H .. \\ Ɵ H . \\ Ɵ H_3 . \end{cases}$	$\begin{cases} Ɵ H_2 . \\ Ɵ H . \\ Ɵ H_2 . \end{cases}$	$\begin{cases} Ɵ H_2 . \\ Ɵ .. \\ Ɵ H_3 \end{cases}$

Mit der Anzahl der Kohlenstoffatome steigt, wie dieses zur Genüge ersichtlich ist, die Anzahl der möglichen Isomerien, wir setzen aber diese Erläuterung nicht fort, weil sich die Verhältnisse doch immer nur wiederholen und durch die Regeln der Combinations-, Permutations- und Variationsrechnung festgestellt werden können.

Bei unseren Betrachtungen über die chemische Structur organischer

Kohlenstoffatome können sich auch mit mehr wie je einer Verwandtschaftseinheit gegenseitig binden.

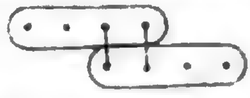
Verbindungen mit mehr wie einem Atom Kohlenstoff, gingen wir bisher von der Annahme aus, dass sich die Kohlenstoffatome mit je einer V. E. binden. Diese Annahme ist allerdings die einfachste und nächstliegende, allein sie ist durchaus nicht die einzig mögliche, ja nicht einmal die einzig wahrscheinliche. Es ist nämlich ebenso gut möglich, dass sich zwei Kohlenstoffatome mit zwei oder drei V. E. gegenseitig binden, womit die Erfahrung, dass in kohlenstoffreicheren Verbindungen die Anzahl der übrigen Atome im gesättigten Molekül häufig eine viel geringere ist, als der Annahme der einfachen Bindung der Kohlenstoffatome entspräche, in Uebereinstimmung steht.

Nach der obigen Gleichung wäre eine organische Verbindung mit 6 Atomen Kohlenstoff 14atomig, d. h. sie enthielte im gesättigten Molekül 14 nicht unter sich gebundene V. E. $(2 + 6 [4 - 2] = 2 + 12)$. Das Benzol, $\Theta_6 H_6$, aber ist ein Kohlenwasserstoff, welcher alle Merkmale eines gesättigten Moleküls zeigt, es müssen demnach von den 24 V. E. der Kohlenstoffatome 18 durch gegenseitige Bindung verbraucht sein. Aber auch bei den relativ einfachsten Fällen ist eine mehrfache Bindung möglich, unter Umständen sogar wahrscheinlich.

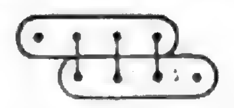
Bei Verbindungen mit 2 At. Kohlenstoff sind drei Fälle möglich:

1. Die zwei Atome binden sich mit je einer V. E.

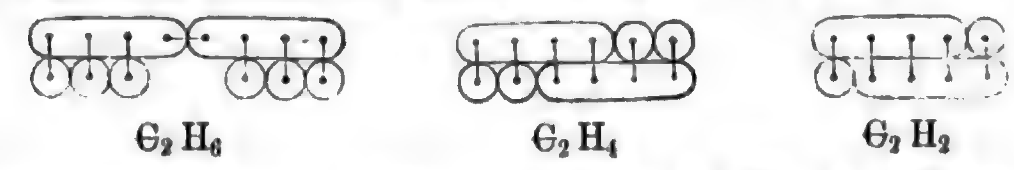
2. Die zwei Atome binden sich mit je zwei V. E.



3. Die zwei Kohlenstoffatome binden sich mit je drei V. E.

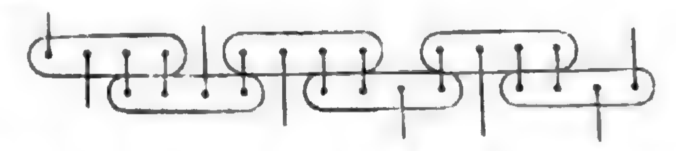


Die gesättigten Moleküle erhalten dann für 1., 2. und 3. die Formen:



Entziehen wir dem gesättigten Molekül $\Theta_2 H_6$ 3 At. H, so haben wir das dreiatomige Radical $\Theta_2 H_3'''$, während durch Austritt von 1 At. H aus dem gesättigten Molekül $\Theta_2 H_4$ das isomere einatomige Radical $\Theta_2 H_3'$ entsteht.

4. Bei Molekülen mit mehr wie zwei Atomen Kohlenstoff erscheint eine alternirende Bindung je zweier Kohlenstoffe mit je ein und zwei V. E. möglich, z. B.:



Wir werden auf eine derartige Bindung im speciellen Theile dieses

Digitized by Google

Werkes zurückkommen und halten diese Erörterungen überhaupt für jetzt genügend, den Grundgedanken der Theorie aufzuzeigen. Wendet man die Theorie der Werthigkeit der Elemente auf die Verhältnisse der organischen Verbindungen an und zwar die Werthigkeit so angenommen, wie in den vorstehenden Betrachtungen, so ergiebt sich unter anderem auch das Gesetz der paaren Atomzahlen, welches lautet:

Gesetz der paaren Atomzahlen.

1. Die Summe der Verwandtschaftseinheiten, der zu einem gesättigten Molekül vereinigten Atome, stellt immer eine paare Zahl dar und zwar ist diese Summe mindestens doppelt so gross, als die der Verwandtschaftseinheiten des höchstwerthigen Elements; z. B.
   $H_2 S \Theta_4$ Schwefelsäure, $(2 + 2 + 4 . 2 = 12)$, $H N \Theta_3$ Salpetersäure, $(H 1 + 3 + 2 . 3 = 10)$, $\bar{C}_2 H_6 \Theta$ Alkohol, $(2 . 4 + 6 + 2 = 16)$ $\bar{C} H_4 \Theta$ Holzgeist, $(4 + 4 + 2 = 10)$ $\bar{C} H_3 Cl$ Chlo methyl, $(4 + 3 + 1 = 8)$.
2. Ungesättigte Moleküle oder Radicale, bei welchen die Summe der Verwandtschaftseinheiten der Atome eine paare ist, sind stets zweiatomig, solche, bei welchen diese Summe eine unpaare ist, ein- oder dreiatomig. Zweiatomig sind z. B. $S \Theta_2''$ $(2 + 4 = 6)$, $\bar{C} \Theta''$ $(4 + 2 = 6)$, $\bar{C}_2 H_4''$ $(8 + 4 = 12)$.

Ein- oder unter Umständen dreiatomig dagegen $N \Theta_2$ $(3 + 4 = 7)$, $\bar{C} H_3$ $(4 + 3 = 7)$, $\bar{C}_3 H_7$ $(12 + 7 = 19)$, $\bar{C}_2 H_3$ und $\bar{C}_2 H_3$ $(8 + 3 = 11)$.

Die Theorie der chemischen Structur, denn so wird sie wohl am passendsten bezeichnet, ist als ein Versuch, an die höchsten Aufgaben der Wissenschaft heranzutreten, eine in sich berechtigte Entwickelungsphase der theoretischen Chemie und hat wie andere Entwickelungsphasen vor ihr auch, bereits reiche Frucht getragen. Allein sie ist noch weit davon entfernt, auf einer breiten Basis sicher erkannter Thatsachen zu ruhen und der Hypothese ist ein ungemessener Spielraum gegönnt.

Unsicherheit des Begriffs der Werthigkeit und sich daran knüpfende Fragen.

Vor Allem macht sich die Unsicherheit über den Begriff der Werthigkeit geltend, auf welche wir bereits Bd. I, S. 397 hinwiesen. So betrachten einige Chemiker N, P, As und Sb als dreiwerthig, andere Chemiker als fünfwerthig, den Schwefel, den wir als zweiwerthig (gegenüber dem Normalatom H) ansehen, bezeichnen andere Chemiker als vier-, auch wohl als sechswerthig. Weiterhin gehen die Ansichten über gewisse Fragen noch weit auseinander; solche unerledigte Fragen sind: ob die Werthigkeit der Elemente eine constante oder variabele, d. h. ob ein und dasselbe Element unter verschiedenen Umständen eine verschiedene Werthigkeit zeigen könne; so nehmen einige Chemiker ausser vierwerthigen auch zweiwerthigen Kohlenstoff an; — ob die Verwandtschaftseinheiten eines und desselben Elementes unter sich alle gleich oder ungleich seien; — endlich gehört unter die noch vielfach discutirten Fragen: ob ungesättigte Moleküle, d. h. Radicale, im freien Zustande für sich bestehen können, oder nicht. Das ungesättigte Molekül Cyan, $\bar{C}^{IV} N'''$ z. B., tritt in den Cyanverbindungen auf, während

das freie Cyan, $\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}N\\ \text{Ꞓ}N\end{matrix}\right\}$, d. h. ein gesättigtes Molekül von der graphischen Form darstellt. Das freie Aethylen, $\text{Ꞓ}_2 H_4''$, wäre nach den einen , nach den anderen dagegen .

Die Theorie leitet die verschiedene Function der Atome eines und desselben Elementes in den Molekülen von ihrer Stellung u. Lagerung ab.

Trotz aller dieser Unvollkommenheiten aber giebt die Theorie über die Thatsache, dass verschiedene Atome eines und desselben Elementes, in einer und derselben chemischen Verbindung ein verschiedenes Verhalten zeigen, oft die befriedigendste Erklärung, indem sie in zahlreichen Fällen nachweist, dass dieses verschiedene Verhalten eine Folge der Stellung der Atome, ihrer Anordnung und der Art und Weise ihrer gegenseitigen Bindung sei.

Wir wollen dies an einem Beispiele näher erläutern. Die Analyse der Essigsäure, einer wohl charakterisirten Säure und jene ihrer Salze führt zur empirischen Formel

$$\text{Ꞓ}_2 H_4 \Theta_2$$

Studiren wir nun das Verhalten dieser Säure näher, so finden wir, dass die vier Atome Wasserstoff darin keineswegs das gleiche Verhalten zeigen. Eines von den vieren lässt sich nämlich sehr leicht auf dem Wege der Salzbildung durch Metalle ersetzen, während die anderen drei diese leichte Vertretbarkeit durch Metalle nicht zeigen. Nehmen wir den einfachsten Fall, dass es sich dabei um einwerthige Metalle handelt, so ist, wenn wir mit M ein solches einwerthiges Metall bezeichnen, die allgemeine empirische Formel der essigsauren Salze:

$$\text{Ꞓ}_2 H_3 M \Theta_2$$

Durch geeignete Reactionen können wir das Natriumsalz in das Silbersalz, dieses in das Kaliumsalz u. s. w. überführen, was uns zu dem Schlusse berechtigt, dass ein H-Atom in der Essigsäure sich an besonders angreifbarer Stelle befinden müsse und dass es immer ein und dasselbe H-Atom ist, welches in den verschiedenen essigsauren Salzen durch Metalle substituirt ist.

Zu demselben Schlusse, dass nämlich von den 4 H-Atomen der Essigsäure eines ein besonderes Verhalten zeigt, führt uns die Metamorphose, welche die Essigsäure durch Einwirkung von Chlor erleidet. Wir sehen dabei drei Atome H sehr leicht durch Chlor substituirt; behandeln wir aber das so erhaltene Product, die Trichloressigsäure, $\text{Ꞓ}_2 H Cl_3 \Theta_2$, noch weiter mit Chlor, so gelingt es nicht, auch dieses vierte H-Atom noch durch Chlor zu substituiren. Dieses vierte in der Trichloressigsäure noch enthaltene Wasserstoffatom lässt sich aber mit derselben Leichtigkeit wie in der ursprünglichen Essigsäure, auf dem Wege der Salzbildung durch Metalle ersetzen und der Schluss, dass dieses vierte Atom in der That dasselbe ist, wie jenes in der ursprünglichen

Digitized by Google

Essigsäure durch Metalle leicht vertretbare, erscheint sicherlich nicht gewagt. Die Typentheorie, welche die Formel der Essigsäure $\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta' \\ H\end{matrix}\right\}\Theta$ schreibt, nennt dieses vierte Wasserstoffatom das typische, d. h. das dem Typus $\left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}\Theta$ zugehörige, es ist dieser Wasserstoff nach der neueren Ausdrucksweise der des Wasserrestes oder der Hydroxylgruppe: ΘH, während nach obiger Formel die drei übrigen Wasserstoffatome als Bestandtheil des Radicals $C_2H_3\Theta$ (Acetyl) erscheinen.

Dass das verschiedene Verhalten der Wasserstoffatome in der Essigsäure, durch die verschiedene Stellung oder Anordnung derselben und dass der eigenthümliche Charakter des sogenannten typischen Wasserstoffs, durch sein Verhältniss zu dem in der Essigsäure enthaltenen Sauerstoff bedingt sei, wird noch wahrscheinlicher, wenn wir das Verhalten der Essigsäure zu Phosphorchlorid ins Auge fassen. Essigsäure und Phosphorchlorid liefern nämlich Acetylchlorid, Phosphoroxychlorid und Salzsäure nach folgender Formelgleichung:

$$C_2H_4\Theta_2 + PCl_5 = \underset{\text{Acetylchlorid}}{C_2H_3\Theta Cl} + HCl + PCl_3\Theta$$

d. h. die Essigsäure geht in Acetylchlorid über durch Austritt von ΘH (Hydroxyl, Wasserrest) und Eintritt von Cl. Von den drei noch im Acetylchloride enthaltenen Wasserstoffatomen besitzt aber keines Vertretbarkeit durch Metalle auf dem Wege der Salzbildung; dieses leicht vertretbare ist mit Sauerstoff ausgetreten. Destilliren wir ein essigsaures Salz, d. h. Essigsäure, in welcher der sogenannte typische Wasserstoff durch ein Metall substituirt ist, mit Phosphorchlorid, so ist der Vorgang nur insofern verschieden, als nun neben Acetylchlorid und Phosphoroxychlorid ein Chlormetall gebildet wird; es tritt in diesem Falle aus der Essigsäure ΘM aus und Chlor ein.

Behandeln wir endlich Acetylchlorid mit Wasser, so wird das Chloratom mit Leichtigkeit gegen ΘH ausgetauscht und es wird dadurch Essigsäure regenerirt ($C_2H_3Cl\Theta + H_2\Theta = HCl + C_2H_4\Theta_2$); durch Kalihydrat geht Acetylchlorid in essigsaures Kali über ($C_2H_3Cl\Theta + KH\Theta = KCl + C_2H_3K\Theta_2$). Daraus folgt ohne Weiteres, dass die Stellung von ΘM in den essigsauren Salzen und jene von ΘH in der Essigsäure die gleiche sein müsse, dass das sogenannte typische, d. h. das durch Metalle auf dem Wege der Salzbildung leicht substituirbare Wasserstoffatom der Essigsäure an ein Sauerstoffatom gebunden ist, sonach nicht mit dem Kohlenstoffkern in directer Verbindung steht.

Weitere Betrachtungen über Bildung und Spaltungsweisen der Essigsäure machen es mindestens wahrscheinlich, dass die übrigen, ein so wesentlich verschiedenes Verhalten zeigenden Wasserstoffatome direct an den Kohlenstoffkern angelagert seien, sowie dass von den zwei Sauerstoffatomen der Essigsäure eines mit beiden V. E. durch den Kohlenstoffkern gebunden sei, während das andere mit letzterem sich nur durch eine

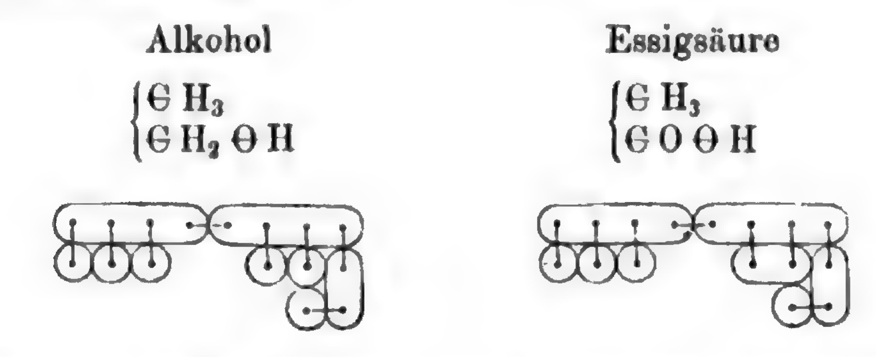
V. E. in directer Bindung befinde, während die andere V. E. durch das typische Wasserstoffatom gesättigt wird.

Alle diese Beziehungen finden ihren Ausdruck in nachstehender, auch graphisch versinnlichter Structurformel:

$$\left\{\begin{array}{l} \mathrm{CH_3} \\ \mathrm{COOH} \end{array}\right. =$$

Einfluss benachbarter Atome auf die Function der übrigen.

Betrachtungen, analog denjenigen, die wir soeben angestellt, führen fernerhin zu dem Ergebniss, dass nicht nur durch die Art der Bindung der Atome selbst, sondern auch durch den Einfluss der Natur und Stellung benachbarter Atome die Function derselben wesentlich beeinflusst wird. So sucht die Theorie den Grund des wesentlich verschiedenen Verhaltens des typischen Wasserstoffs im Alkohol und in der Essigsäure, der in beiden Verbindungen einem Wasserreste angehört, d. h. direct an Sauerstoff gebunden ist, darin, dass in der Essigsäure sich das Wasserstoffatom in unmittelbarer Nähe zweier Sauerstoffatome befindet, während im Alkohol es, von direct an den Kohlenstoffatomen gelagerten Wasserstoffatomen gewissermaassen umgeben ist, wie nachstehende Structurformeln andeuten sollen:



$$\left\{\begin{array}{l} \mathrm{CH_3} \\ \mathrm{CH_2OH} \end{array}\right. \qquad \left\{\begin{array}{l} \mathrm{CH_3} \\ \mathrm{COOH} \end{array}\right.$$

Symmetrische und unsymmetrische Structur.

Wir werden auf den Einfluss der sogenannten symmetrischen und unsymmetrischen Constitution auf die Function der Elemente übrigens erst später, im speciellen Theile dieses Werkes eingehen können, so wie wir dann erst in der Lage sein werden, noch ein weiteres Postulat der Theorie eingehender zu betrachten, nämlich das, wonach die direct an den Kohlenstoffkern einer Verbindung gebundenen Atome eine viel grössere Beständigkeit zeigen, wie die den sogenannten Seitenketten angehörigen, die daher bei chemischen Einwirkungen immer zuerst Veränderungen erleiden, oder zerstört werden.

Wie aus den gegebenen Erörterungen über die Theorie der chemischen Structur zur Genüge ersichtlich ist, sind es vor Allem die Isomerien, welche sie aus elementaren Bedingungen abzuleiten versucht. Sie vermag sie theoretisch vorherzusagen und dem Experimente die Wege anzuweisen, auf welchen ihre Realisirung zu erwarten steht. Wir werden später sehen, dass ihr letzteres auch bereits in zahlreichen Fällen gelungen ist.

Homologe und heterologe Reihen.

Homologie.

Viele organische Verbindungen, die ihrem chemischen Charakter nach sehr nahe verwandt sind, zeigen eine sehr bemerkenswerthe Analogie der Zusammensetzung. Sie lassen sich nämlich in Reihen bringen, deren einzelne Glieder sich in ihrer Zusammensetzung durch *n* mal CH_2 unterscheiden und zwar in der Art, dass von dem Anfangsgliede beginnend, jedes nachfolgende CH_2 mehr enthält. Eine derartige homologe Reihe bilden die einbasischen Säuren von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}O_2$, nämlich:

Ameisensäure	$= C\,H_2\,O_2$
Essigsäure	$= C_2H_4\,O_2$
Propionsäure	$= C_3H_6\,O_2$
Buttersäure	$= C_4H_8\,O_2$
Valeriansäure	$= C_5H_{10}O_2$
Capronsäure	$= C_6H_{12}O_2$
Oenanthylsäure	$= C_7H_{14}O_2$
etc.	etc.

Ferner die substituirten Ammoniake oder Ammoniakbasen:

Methylamin	$= C\,H_5\,N$
Aethylamin	$= C_2H_7\,N$
Propylamin	$= C_3H_9\,N$
Butylamin	$= C_4H_{11}N$
Amylamin	$= C_5H_{13}N$
—	—
Caprylamin	$= C_8H_{19}N$

und viele andere.

Homologen Reihen angehörende organische Verbindungen zeigen stets gleichen Typus und gleichen chemischen Charakter. Entweder sind die Glieder alle Säuren, oder alle Basen, oder Alkohole u. s. w. Auch in ihren besonderen Eigenschaften zeigen sie grosse Uebereinstimmung, die sich aber um so mehr abschwächt, je entfernter die Glieder von einander sind, während nebeneinander stehende Glieder sich so ähnlich verhalten, dass sie zuweilen, äusserlich genommen, sich kaum von einander unterscheiden lassen. So sind Ameisensäure und Essigsäure ausserordentlich ähnliche Säuren, dagegen lassen sich durch ihre Eigenschaften Ameisensäure und Stearinsäure, letztere eines der höchsten Glieder der Reihe, kaum mehr als Glieder einer Reihe erkennen. Bei der homologen Reihe der sogen. fetten Säuren namentlich lässt sich die Regelmässigkeit in der Abschwächung der Eigenschaften mit Erhöhung des C_nH_{2n}-Factors sehr gut verfolgen. Von der Ameisensäure, dem ersten Gliede, beginnend, nimmt mit jedem nachfolgenden Gliede die Löslichkeit in Wasser und die Sättigungscapacität ab, dagegen steigt der Siedepunkt (vergl. unten) und die Consistenz. Die niedrigeren Glieder der Reihe sind flüchtig, die höheren nichtflüchtig, die niedrigeren flüssig, die höheren fest, bei den letzteren steigt aber mit dem C_nH_{2n}-Factor auch der

Digitized by Google

Schmelzpunkt. Es zeigt sich sonach in der steigenden Differenz der Eigenschaften ein ähnliches Verhältniss wie bei den basischen Metalloxyden, vom Kali beginnend bis zur Thonerde. Während Kali und Natron, Strontian und Baryt, die nebeneinander stehenden Glieder einer natürlichen Reihe von Basen, die grösste Analogie zeigen, ist eine Aehnlichkeit zwischen Kali und Thonerde, den Endgliedern der Reihe, kaum mehr zu erkennen.

Die Glieder homologer Reihen geben analoge Zersetzungsproducte, die unter sich selbst wieder homolog sind.

Die Uebereinstimmung in den Gliedern homologer Reihen giebt sich auch dadurch zu erkennen, dass sie gleichen zersetzenden Einwirkungen ausgesetzt, analoge Zersetzungsproducte geben, die selbst wieder unter sich homolog sind:

$\Theta_2H_6\,\Theta + \Theta = \Theta_2H_4\,\Theta + H_2\Theta$ Aethylalkohol — Aldehyd	$\Theta_2H_4\,\Theta + \Theta = \Theta_2H_4\Theta_2$ Aldehyd — Essigsäure
$\Theta_3H_8\,\Theta + \Theta = \Theta_3H_6\,\Theta + H_2\Theta$ Propylalkohol — Propylaldehyd	$\Theta_3H_6\,\Theta + \Theta = \Theta_3H_6\Theta_2$ Propylaldehyd — Propionsäure
$\Theta_4H_{10}\Theta + \Theta = \Theta_4H_8\,\Theta + H_2\Theta$ Butylalkohol — Butylaldehyd	$\Theta_4H_8\,\Theta + \Theta = \Theta_4H_8\Theta_2$ Butylaldehyd — Buttersäure
$\Theta_5H_{12}\Theta + \Theta = \Theta_5H_{10}\Theta + H_2\Theta$ Amylalkohol — Valeraldehyd	$\Theta_5H_{10}\Theta + \Theta = \Theta_5H_{10}\Theta_2$ Valeraldehyd — Valeriansäure

u. s. w.

Aus den Alkoholen entstehen also analoge Zersetzungsproducte: Aldehyde und Säuren, die unter sich ebenfalls wieder homolog sind. Die Alkohole, Aldehyde und Säuren sind in ihrer wechselseitigen Beziehung nicht homolog; es sind Substanzen, die durch chemische Metamorphosen auseinander erzeugt werden; indem man derartige Substanzen in eine Reihe zusammenfasst, erhält man die sogenannten **heterologen** oder **genetischen Reihen**. In obenstehendem Schema sind Aethyl-, Propyl-, Butyl- und Amylalkohol; Weingeist-Aldehyd, Propyl-, Butyl- und Valeralaldehyd; endlich Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Baldriansäure einander **homolog**, dagegen Aethylalkohol, Aldehyd und Essigsäure, — Propylalkohol, Propylaldehyd und Propionsäure, — Butylalkohol, Butylaldehyd und Buttersäure, — Amylalkohol endlich, Valeraldehyd und Valeriansäure bilden je eine **heterologe** Reihe.

Wir werden weiter unten die hohe Bedeutung der Classification der organischen Verbindungen nach homologen und heterologen Reihen näher besprechen.

Physikalische Verhältnisse organischer Verbindungen.

a. Siedepunktsregelmässigkeiten homologer Verbindungen.

Siedepunktsregelmässigkeiten organischer homologer Verbindungen.

Bei flüssigen und flüchtigen organischen Verbindungen hat man die Beobachtung gemacht, dass ihre Siedepunkte in einer bestimmten und einfachen Beziehung zu ihrer Zusammensetzung stehen, so zwar, dass die

Siedepunktsdifferenzen den Zusammensetzungsdifferenzen proportional sind. Namentlich beobachtet man dies bei homologen Reihen.

Bei einigen homologen Reihen hat sich das Gesetz herausgestellt, dass eine Zusammensetzungsdifferenz von CH_2 einer Siedepunktsdifferenz von 19^0 entspricht.

So z. B.

Ameisensäure	$CH_2\Theta_2$	siedet bei 99^0 C.	
			Diff. 19^0 C.
Essigsäure	$C_2H_4\Theta_2$	„ „ 118^0	
			„ 19^0
Propionsäure	$C_3H_6\Theta_2$	„ „ 137^0	
			„ 19^0
Buttersäure	$C_4H_8\Theta_2$	„ „ 156^0	
			„ 19^0
Valeriansäure	$C_5H_{10}\Theta_2$	„ „ 175^0	

ferner

Methylalkohol	$C\,H_4\Theta$	siedet bei 59^0 C.	
			Diff. 19^0 C.
Aethylalkohol	$C_2H_6\Theta$	„ „ 78^0	
			„ 19^0
Propylalkohol	$C_3H_8\Theta$	„ „ 97^0	
			„ 19^0
Butylalkohol	$C_4H_{10}\Theta$	„ „ 116^0	
			„ 19^0
Amylalkohol	$C_5H_{12}\Theta$	„ „ 135^0	

Es gilt dies Gesetz aber nur für wirklich homologe Reihen, für Verbindungen von demselben Typus.

Essigsäure, $C_2H_4\Theta_2$, und essigsaures Methyl, $C_3H_6\Theta_2$, unterscheiden sich ebenfalls in ihrer Zusammensetzung durch CH_2, sie gehören aber einem verschiedenen Typus an, es findet sich daher auch die Siedepunktsregelmässigkeit bei ihnen nicht. Die Essigsäure siedet bei 118^0 C., das essigsaure Methyl bei 55^0 C., die Siedepunktsdifferenz beträgt daher hier nicht 19^0 sondern 63^0. Dagegen bei den wirklich homologen Körpern:

Essigsaures Methyl	$C_3H_6\Theta_2$	siedet bei 55^0 C.	
			Diff. 19^0 C.
Essigsaures Aethyl	$C_4H_8\Theta_2$	„ „ 74^0	

zeigt sich die Regelmässigkeit wieder.

b. Volumenverhältnisse organischer Verbindungen.

Nach dem bereits im I. Bde. dieses Werkes S. 378 näher entwickelten Hauptsatze der Volumtheorie erfüllen die Moleküle aller einfachen und zusammengesetzten Gase und Dämpfe gleiche Räume. Auf das Volum eines Atoms Wasserstoff als Einheit bezogen, sind alle Moleküle zweivolumig, sie repräsentiren 2 Volumina, oder sie nehmen einen doppelt so grossen Raum ein, wie der von einem Atom Wasserstoff erfüllte. Gilt dieses Gesetz auch für die Moleküle gas- oder dampfförmiger organischer Verbindungen? Die Erfahrung bestätigt das theoretische Postulat. Aus den Dampfdichtebestimmungen derartiger Verbindungen ergiebt sich, dass auch die Moleküle organischer Verbindungen zweivolumig sind.

Volumenverhältnisse organischer Verbindungen.

Digitized by Google

Specifisches oder Molekularvolumen.

Unter **specifischem Volumen** oder **Molekularvolumen** verstehen wir die relativen Räume, welche die Moleküle verschiedener Körper in Gas- oder Dampfgestalt erfüllen. Man erhält für diese relativen Räume einen Ausdruck, indem man mit dem specifischen Gewichte des Gases oder Dampfes in das Molekulargewicht dividirt. Der Quotient ist das specifische Volumen. Er zeigt das relative Volumen äquivalenter Gewichtsmengen verschiedener Gase und Dämpfe an. Auf diese Weise ergiebt sich das specifische Volumen nachstehender Elemente und Verbindungen wie folgt:

Substanz	Symbole und Formeln	Molekular-gewicht	Specifisches Gewicht H = 1	Relative Raumerfüllung oder specif. Vol.
Sauerstoff	ΘΘ	32	16	2
Wasserstoff	HH	2	1	2
Stickstoff	NN	28	14	2
Chlor	ClCl	71	35,5	2
Chlorwasserstoff . . .	HCl	36,5	18,25	2
Ammoniak	NH_3	17	8,5	2
Chloräthyl	$Є_2H_5Cl$	64,5	32,25	2
Essigsäure	$Є_2H_4Θ_2$	60	30	2
Cyanwasserstoff . . .	ЄNH	27	13,5	2
Valeriansaures Aethyl	$Є_7H_{14}Θ_2$	130	65	2

So wie obige organische Verbindungen verhalten sich **alle** flüchtigen organischen Verbindungen, **alle** haben ein gleiches Molekularvolumen. Da aber die **Molekulargewichte** organischer Substanzen sehr verschieden sind, so folgt, dass das **Volumen** organischer Verbindungen von ihrem Molekulargewichte unabhängig ist.

Organische Radicale vertreten Elemente nicht nur gewichtlich sondern auch räumlich.

Wir müssen ferner annehmen, dass, wenn organische Radicale Elemente in Verbindungen ersetzen, sie dieselben auch **nach bestimmten Raumverhältnissen** vertreten, dass sie in der Verbindung denselben Raum einnehmen, den früher das Element eingenommen hatte.

Der Raum, welchen Cyan: ЄN, in der Cyanwasserstoffsäure einnimmt, ist äquivalent demjenigen, welchen 1 Atom Cl in der Chlorwasserstoffsäure, 1 Atom Brom in der Bromwasserstoffsäure einnimmt, denn

HЄN = 2 Vol. HCl = 2 Vol. HBr = 2 Vol.

Ein Molekül nachfolgender Verbindungen:

Cyanäthyl	Chloräthyl	Bromäthyl
$\text{Ɵ}_2\text{H}_5\text{ƟN}$	$\text{Ɵ}_2\text{H}_5\text{Cl}$	$\text{Ɵ}_2\text{H}_5\text{Br}$
= 2 Vol.	= 2 Vol.	= 2 Vol.

nimmt denselben Raum ein, wie die Wasserstoffverbindungen des Cyans, Chlors u. s. w., wir müssen daher annehmen, dass der Raum, welchen das organische Radical in diesen Verbindungen erfüllt, derselbe ist, welchen der Wasserstoff in den Wasserstoffsäuren einnimmt.

Ebenso ist es mit den Substitutionsproducten. Wenn in der Essigsäure der Wasserstoff durch Chlor vertreten wird, so ändert sich das Volumen der Verbindung nicht. Wenn in dieser Säure nach der typischen Formel

$$\left.\begin{matrix}\text{Ɵ}_2\overset{\prime}{\text{H}}_3\text{Ɵ}\\ \textbf{H}\end{matrix}\right\}\text{Ɵ}$$

H durch Acetyl $\text{Ɵ}_2\overset{\prime}{\text{H}}_3\text{Ɵ}$ vertreten wird und Essigsäureanhydrid entsteht, so bleibt das Volumen dasselbe.

Hieraus ergiebt sich, dass die Radicale sich nicht nur gewichtlich vertreten können, sondern dass sie auch einen äquivalenten Raum einnehmen, wie die Radicale oder Elemente, welche sie vertreten, z. B. der Wasserstoff; indem das Volumen der Verbindung sich nicht ändert mit dem durch das eintretende Radical veränderten Moleculargewicht.

Einatomige Radicale sind also nicht allein solche, welche 1 At. H gewichtlich äquivalent sind, sondern es sind auch solche, welche in der Verbindung denselben Raum einnehmen, wie das eine Atom Wasserstoff, welches sie ersetzt haben.

Zweiatomige Radicale sind äquivalent 2 H, aber auch räumlich äquivalent 2 H u. s. w.

c. Verhalten der organischen Verbindungen gegen den polarisirten Lichtstrahl.

Circumpolarisation.

Gewisse organische Verbindungen haben in Lösung die Eigenschaft, die Polarisationsebene des Lichtes zu drehen. Drehen sie dieselbe nach rechts, so nennt man sie rechtsdrehend oder dextrogyr, drehen sie dieselbe nach links, so bezeichnet man sie als linksdrehend oder laevogyr.

Es ist bemerkenswerth, dass bis nun das Drehungsvermögen nur bei solchen organischen Verbindungen beobachtet wurde, die durch den Lebensprocess erzeugt sind, oder die wenigstens aus Verbindungen dieses Ursprungs entstanden sind.

Optische Eigenschaften hemiëdrischer Krystalle.

Die Krystalle einiger sehr ähnlicher organischer Substanzen sind verschieden durch die Lage gewisser hemiëdrischer Flächen, welche bei den Krystallen der einen Verbindung an der rechten, bei denen der anderen an der linken Seite liegen, so dass die Form der einen das genaue Spiegelbild der anderen ist. Die Lösungen solcher Krystalle ver-

halten sich gewöhnlich gegen polarisirtes Licht entgegengesetzt. Die rechts hemiëdrischen drehen die Polarisationsebene nach rechts, die links hemiëdrischen nach links.

Allgemeine Eigenschaften organischer Verbindungen.

Allgemeine Eigenschaften organischer Verbindungen.

Die organischen Verbindungen sind fest, tropfbarflüssig oder gasförmig. Die festen sind krystallisirbar oder amorph.

Das specifische Gewicht flüssiger und fester organischer Verbindungen liegt zwischen 0,62 bis 2,33.

Die organischen Verbindungen sind geschmack- und geruchlos, oder besitzen ausgesprochenen Geschmack und charakteristische Gerüche. Ihrem allgemeinen chemischen Charakter nach sind sie Säuren, Basen oder indifferent. Viele sind flüchtig, andere nichtflüchtig, alle brennbar.

Die Hauptlösungsmittel für organische Stoffe sind Wasser, Alkohol und Aether.

Gesetzmässigkeiten in der Einwirkung chemisch wirksamer Stoffe auf organische Verbindungen.

Bei den Zersetzungen und Metamorphosen organischer Verbindungen durch die Einwirkung anderer Stoffe beobachtet man, dass dabei häufig gewisse Reste unangegriffen bleiben, die sich insofern auch als inniger gebunden erweisen, als sie sich in andere Verbindungen übertragen lassen. Diese Reste sind die organischen Radicale und ihr Unangegriffenbleiben zeigt, dass in ihnen die Elemente zu inniger gebundenen Atomcomplexen vereinigt sind. Allein es ist dabei wohl zu berücksichtigen, dass es von der Energie der Einwirkung abhängt, wie weit die Immunität der Radicale gewahrt bleibt. Es werden nämlich die Radicale nicht selten auch selbst angegriffen, es wird ihnen z. B. durch einwirkenden Sauerstoff Wasserstoff entzogen, sie werden dadurch in wasserstoffärmere Radicale übergeführt, u. s. w.

Die Einwirkung zersetzender Agentien bietet übrigens bei den organischen Verbindungen gewisse allgemeine Gesetzmässigkeiten dar, deren wesentliche wir nun folgen lassen.

Einwirkung des Sauerstoffs.

Einwirkung des Sauerstoffs.

Die Wirkung des Sauerstoffs auf organische Verbindungen ist natürlich eine oxydirende. Sie erfolgt aber mit verschiedener Energie und unter verschiedenen Modalitäten.

1. Manche organische Substanzen oxydiren sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem sie der atmosphärischen Luft den Sauerstoff entziehen; z. B.:

C_7H_6O	+	O	=	$C_7H_6O_2$;	C_2H_4O	+	O	=	$C_2H_4O_2$
Bittermandelöl				Benzoësäure	Aldehyd				Essigsäure

Diese Oxydation wird zuweilen durch die Gegenwart dritter Körper, die als Sauerstoff-Ueberträger wirken, sehr begünstigt. Ein solcher Körper ist das Platinschwarz.

2. Die Oxydation der organischen Verbindung erfolgt erst bei höherer Temperatur, oder sie ist eine *indirecte*. Der einwirkende Sauerstoff entzieht der organischen Verbindung Wasserstoff, mit welchem er sich zu Wasser vereinigt; z. B.:

$$C_2H_6\Theta + \Theta = C_2H_4\Theta + H_2\Theta$$

Alkohol — Aldehyd — Wasser

der Superoxyde, der Chromsäure, der Oxyde der schweren Metalle.

3. Aehnlich wie der freie Sauerstoff wirkt der in den Superoxyden, der Chromsäure und den Oxyden der schweren Metalle gebundene.

Eine *directe* Oxydation organischer Verbindungen erfolgt zuweilen durch *Uebermangansäure*. So liefert bei dieser Behandlung Acetylen Oxalsäure, Allylen Malonsäure:

$$C_2H_2 + 4\Theta = C_2H_2\Theta_4$$

Acetylen — Oxalsäure

$$C_3H_4 + 4\Theta = C_3H_4\Theta_4$$

Allylen — Malonsäure

Die *Chromsäure* wirkt auf viele organische Verbindungen so energisch oxydirend ein, dass sie sich entzünden und verbrennen. In wässeriger Lösung wirkt die Chromsäure weniger heftig ein, ebenso wenn man statt reiner Chromsäure ein Gemisch von saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure anwendet.

Es tritt dabei der Fall ein, dass die organische Verbindung einfach Sauerstoff aufnimmt, oder dass ihr unter Bildung von Wasser Wasserstoff entzogen wird. Häufig wird aber auch ein Theil des Kohlenstoffs derselben oxydirt und in Kohlensäure verwandelt. Die Chromsäure geht dabei in Chromoxyd über.

Aehnlich wie die Chromsäure wirkt die *Chlorsäure*. Ein Gemenge von *chlorsaurem Kali* und *Chlorwasserstoffsäure* wirkt lebhaft oxydirend, zugleich aber durch das Freiwerden des Chlors wie Chlorgas.

Die *Oxyde der schweren Metalle*, besonders die *Superoxyde*, geben ebenfalls unter Umständen ihren Sauerstoff leicht an organische Verbindungen ab, indem sie dabei in niedrigere Oxyde oder in regulinische Metalle übergehen. Beim blossen Zusammenreiben mit trockenem Bleisuperoxyd verbrennen manche organische Verbindungen, wie z. B. Weinsäure. Aehnlich wie reine Superoxyde wirken Gemische von Superoxyden mit Schwefelsäure, z. B. Mangansuperoxyd und Schwefelsäure.

Organische Elementaranalyse.

Auch *Kupferoxyd* wirkt unter Umständen oxydirend auf die Lösungen organischer Substanzen, namentlich bei Gegenwart von freiem Alkali. Das Oxyd wird dabei zu Oxydul reducirt. Wenn man organische Substanzen mit Kupferoxyd *glüht*, so verbrennen sie vollständig. Sämmtlicher Kohlenstoff wird zu Kohlensäure, sämmtlicher Wasserstoff zu Wasser oxydirt. *Auf diesem Verhalten beruht das Princip der organischen Elementaranalyse.*

des Ozonsauerstoffs.

4. *Ozonsauerstoff* wirkt auf viele organische Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur ein, auf die gewöhnlicher Sauerstoff bei dieser Temperatur keine Einwirkung zeigt. Die Art der Wirkung ist häufig der der Superoxyde analog.

Einwirkung des Chlors, Broms und Jods.

Die Modalitäten der Einwirkung sind folgende:

Einwirkung von Chlor, Brom und Jod.

1. Es findet einfacher Eintritt des Chlors statt: *directe Addition* desselben zu dem Molekül der organischen Verbindung; z. B.:

$$C_2H_4 + Cl_2 = C_2H_4Cl_2$$

Aethylen — Aethylenchlorür

Digitized by Google

2. Das Chlor entzieht der organischen Verbindung einen Theil ihres Wasserstoffs, damit Chlorwasserstoffsäure bildend, welche entweicht und die als Chlorwasserstoffsäure ausgetretenen Wasserstoffatome werden durch ebenso viele Chloratome ersetzt (Substitution).

Ist die organische Verbindung eine Säure, so ist das Substitutionsproduct ebenfalls eine Säure und zwar eine stärkere; ist sie eine Base, so ist das Substitutionsproduct eine Base, aber eine um so schwächere, je mehr H-Atome durch Cl-Atome ersetzt sind; z. B.:

$$Є_6H_6Θ + 6\,Cl = Є_6\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3}{Cl_3}Θ + 3\,HCl$$

Phenylsäure — Trichlorphenylsäure

$$Є_6H_7N + 6\,Cl = Є_6\genfrac{}{}{0pt}{}{H_4}{Cl_3}N + 3\,HCl$$

Anilin — Trichloranilin

3. Es finden die unter 1 und 2 beschriebenen Einwirkungen nach einander statt:

a. $$Є_2H_4 + Cl_2 = Є_2H_4Cl_2$$

Aethylen — Aethylenchlorür

b. $$Є_2H_4Cl_2 + 8\,Cl = Є_2Cl_6 + 4\,HCl$$

Aethylenchlorür — Chlorkohlenstoff

4. Das Chor wirkt auf organische Verbindungen bei Gegenwart von Wasser indirect oxydirend. Es wird dabei Wasser zersetzt, dessen Sauerstoff in die organische Verbindung eintritt, während der Wasserstoff des Wassers sich mit dem Chlor zu Chlorwasserstoffsäure vereinigt; z. B.:

$$Є_7H_6Θ + H_2Θ + 2\,Cl = Є_7H_6Θ_2 + 2\,HCl$$

Bittermandelöl — Wasser — Chlor — Benzoësäure — Salzsäure

Das Bleichen organischer Stoffe durch Chlor ist zum Theil ebenfalls auf die Einwirkung des Chlors im letzteren Sinne zurückzuführen.

Analog dem Chlor wirken Brom und Jod auf organische Verbindungen ein.

Namentlich ist das Brom geneigt, sich zu dem Molekül gewisser organischer Verbindungen einfach zu addiren, z. B.:

$$Є_4H_4Θ_4 + 2\,Br = Є_4H_4Br_2Θ_4$$

Fumarsäure — Dibrombernsteinsäure

$$Є_9H_8Θ_2 + 2\,Br = Є_9H_8Br_2Θ_2$$

Zimmtsäure — Dibromhomotoluylsäure

In beiden Fällen ist das Additionsproduct merkwürdiger Weise selbst wieder ein Substitutionsproduct einer wasserstoffreicheren Säure.

Bei Gegenwart von Wasser wirkt übrigens auch das Brom indirect oxydirend auf zahlreiche organische Substanzen. Jod wirkt substituirend, aber gewöhnlich schwächer wie die übrigen Salzbildner:

$$Є_6H_7N + 2\,J = JH + Є_6H_6JN$$

Anilin — Jodanilin

In einzelnen Fällen gelingt die Substitution des Wasserstoffs durch Jod bei Anwendung von Chlorjod, ClJ, oder eines Gemisches von Jod und Jodsäure.

Chlorsaures Kali und Salzsäure wirken meist substituirend, in dem H aus- und Chlor eintritt, gleichzeitig aber oxydirend.

Digitized by Google

Einwirkung der Salpetersäure.

Einwirkung von Salpetersäure.

1. Die Salpetersäure wirkt energisch oxydirend, wobei sie selbst zu $N_2\Theta_3$, $N\Theta$ oder wohl auch gänzlich zu N reducirt wird, der entweicht, oder mit einem Theil des Kohlenstoffs Cyan bildet (siehe Bildungsweisen des Cyans, weiter unten). Der Sauerstoff tritt entweder geradezu in die organische Verbindung ein, oder er oxydirt einen Theil des Wasserstoffs zu Wasser, oder es findet beides gleichzeitig statt. Ein Theil des Kohlenstoffs der organischen Verbindung wird nicht selten in Oxalsäure oder Kohlensäure übergeführt; z. B.:

$$C_9H_8\Theta_2 + 4\,\Theta = \mathrm{C}_7H_6\Theta_2 + \mathrm{C}_2H_2O_4$$

Zimmtsäure — Benzoësäure — Oxalsäure

In anderen Fällen wird auch Wasser gebildet, so z. B. bei der Oxydation der Milchsäure durch Salpetersäure:

$$C_3H_6\Theta_3 + 5\,\Theta = C_2H_2\Theta_4 + \mathrm{C}\Theta_2 + 2\,H_2\Theta$$

Milchsäure — Oxalsäure

2. Bei niedriger Temperatur wirkt Salpetersäure, oder ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure auf gewisse organische Verbindungen derart ein, dass 1 Mol. Salpetersäure 1 At. Sauerstoff abgiebt, welches mit 2 At. Wasserstoff der organischen Verbindung Wasser bildet, während die so erzeugte Untersalpetersäure für das ausgeschiedene Atom Wasserstoff in die organische Verbindung eintritt. Es findet also Substitution eines Atoms Wasserstoff durch 1 Mol. Untersalpetersäure oder Nitroyl statt:

$$\mathrm{C}_7H_6\Theta_2 + HN\Theta_3 = \mathrm{C}_7H_5\,(N\Theta_2)\Theta_2 + H_2\Theta$$

Benzoësäure — Salpetersäure — Nitrobenzoësäure

Bei Anwendung eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure findet diese Substitution noch leichter statt, es werden dann nicht selten mehr wie 1, — 2, 3 und mehr Atome Wasserstoff durch Untersalpetersäure substituirt:

$$\mathrm{C}_7H_6\Theta_2 + 2\,HN\Theta_3 = \mathrm{C}_7H_4\,(2\,N\Theta_2)\Theta_2 + 2\,H_2\Theta$$

Benzoësäure — Salpetersäure — Dinitrobenzoësäure

Nitroverbindungen. Allgemeiner Charakter derselben.

Derartige Substitutionsproducte werden Nitroverbindungen genannt. Sie besitzen meistens den Charakter der Verbindung, aus der sie entstanden sind. Säure bleibt Säure, Base Base, indifferente Stoffe bleiben indifferent.

Die meisten Nitroverbindungen verpuffen beim Erhitzen mehr oder weniger heftig; einige sind stark gelb gefärbt. Die Schiessbaumwolle liefert ein Beispiel einer stark verpuffenden Nitroverbindung.

Nitroverbindungen entstehen zuweilen auch durch directe Vereinigung von $N\Theta_2$ mit der Muttersubstanz. So vereinigt sich Amylen: C_5H_{10}, direct mit $2\,N\Theta_2$ zu Dinitroamylen:

$$\mathrm{C}_5H_{10} + 2\,N\Theta_2 = C_5H_{10}N_2\Theta_4$$

Amylen — Dinitroamylen

Einwirkung der salpetrigen Säure.

Einwirkung der salpetrigen Säure.

Die salpetrige Säure wirkt im Allgemeinen heftig oxydirend. In vielen Fällen gestaltet sich ihre Wirkung wie folgt:

2 Atome Wasserstoff werden durch 1 Atom Θ der salpetrigen Säure zu Wasser oxydirt, 1 Atom Θ tritt in die organische Verbindung und N entweicht gasförmig. Es wird demnach NH gegen Θ ausgewechselt; z. B.:

$$2(C_2H_5N\Theta_2) + N_2\Theta_3 = 2(\Theta_2H_4\Theta_3) + 4N + H_2\Theta$$

Glycin Salpetrige S. Glycolsäure

Man sieht, dass aller Stickstoff, auch der der stickstoffhaltigen organischen Verbindung, in solchen Fällen entweicht. Die so gebildeten Producte sind Säuren.

Bei der Behandlung gewisser Verbindungen mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung ist der Vorgang ein anderer. Es werden 3 At. H von 2 Mol. der Verbindung als Wasser ausgeschieden, und 1 At. N tritt dafür ein, z. B.:

$$2(C_6H_7N) + HN\Theta_2 = \Theta_{12}H_{11}N_3 + 2H_2\Theta$$

2 Mol. Anilin Diazoamidobenzol

$$C_6H_7N \,.\, HN\Theta_3 + HN\Theta_2 = \Theta_6H_4N_2 \,.\, HN\Theta_3 = 2H_2\Theta$$

Salpetersaures Anilin . Salpetersaures Diazobenzol

Man hat demnach in der salpetrigen Säure ein Mittel, in organische Verbindungen N einzuführen.

Einwirkung der Schwefelsäure.

Einwirkung der Schwefelsäure.

Die Wirkung der Schwefelsäure ist, je nachdem sie mehr oder weniger concentrirt, oder als Anhydrid in Anwendung kommt, sehr verschieden. Die häufigsten Fälle sind folgende:

1. Sie entzieht den organischen Verbindungen Wasserstoff und Sauerstoff, die zu Wasser zusammentreten und von der Säure aufgenommen werden:

$$\Theta_2H_6\Theta - H_2\Theta = \Theta_2H_4$$

Alkohol Aethylen

2. Die Einwirkung ist, namentlich bei höherer Temperatur tritt dieser Fall ein, eine tiefergehende, es tritt Schwärzung und Verkohlung der organischen Substanz ein, ein Theil der Schwefelsäure wird reducirt und entweicht als schweflige Säure, während Kohlensäure, Kohlenoxyd und viele andere Producte gebildet werden.

3. Es werden unter der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure eigenthümliche schwefelhaltige Säuren (Sulfonsäuren) erzeugt, welche insofern als gepaarte Schwefelsäuren betrachtet werden können, als sie noch den Schwefelsäurerest $S\Theta_3H$ enthalten. Dieser Schwefelsäurerest tritt 1 oder 2 oder mehrmal an die Stelle von 1 oder 2 oder mehr At. H der organischen Verbindung, welche als Wasser austreten; z. B.:

$$\Theta_6H_6 + H_2S\Theta_4 = \Theta_6H_5S\Theta_3H + H_2\Theta$$

Benzol Schwefelsäure Benzolsulfonsäure

$$\Theta_6H_6 + 2H_2S\Theta_4 = \Theta_6H_4\begin{cases}S\Theta_3H\\S\Theta_3H\end{cases} + 2H_2\Theta$$

Benzol 2 Mol. Schwefelsäure Benzoldisulfonsäure

Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids.

4. Wasserfreie Schwefelsäure oder Schwefelsäureanhydrid, zuweilen auch Schwefelsäurehydrat, wirken auf gewisse organische Substanzen in der Art ein,

Digitized by Google

dass ein Theil des Sauerstoffs mit Wasserstoff der organischen Substanz Wasser bildet, während der Rest in die organische Verbindung selbst eintritt; z. B.

$$\underset{\text{2 Mol. Benzol}}{C_{12}H_{12}} + \underset{\text{Schwefelsäure-anhydrid}}{SO_3} = \underset{\text{Sulfobenzid}}{C_{12}H_{10}SO_2} + H_2O$$

Typisch kann dieser Vorgang in nachstehender Weise ausgedrückt werden:

$$\left.\begin{matrix} \overset{\prime}{C_6}H_5 \\ \left\{\begin{matrix} H \\ \hline H \end{matrix}\right. \\ \overset{\prime}{C_6}H_5 \end{matrix}\right\} + \overset{\prime\prime}{S}O_2\}\ O_2 = \left\{\begin{matrix} \overset{\prime}{C_6}H_5 \\ \overset{\prime\prime}{S}O_2 \\ \overset{\prime}{C_6}H_5 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Mit Worten: das zweiatomige Radical $\overset{\prime\prime}{S}O_2$ (Sulfuryl) tritt an die Stelle von 2 H zweier Typen HH, und hält die Moleküle derselben zu einem Ganzen: hier zum Sulfobenzid, vereinigt.

Es entstehen demnach auch unter der Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids schwefelhaltige organische Verbindungen.

der verdünnten Schwefelsäure.

5. Verdünnte Schwefelsäure bewirkt zuweilen sogenannte Spaltung organischer Verbindungen, d. h. ein einfaches Zerfallen derselben in einfachere Atomcomplexe, wobei gewöhnlich die Elemente des Wassers aufgenommen werden, ohne dass aber im Uebrigen die Schwefelsäure als solche sich an der Zersetzung betheiligt. So zerfällt z. B. Salicin beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geradeauf in Saliretin und Traubenzucker:

$$\underset{\text{Salicin}}{C_{13}H_{18}O_7} = \underset{\text{Saliretin}}{C_7H_6O} + \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6}$$

Benzoglycolsäure unter Aufnahme von Wasser in Benzoësäure und Glycolsäure:

$$\underset{\text{Benzoglycolsäure}}{C_9H_8O_4} + H_2O = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Glycolsäure}}{C_2H_4O_3}$$

Hippursäure zerfällt unter gleichen Bedingungen in Benzoësäure und Glycin:

$$\underset{\text{Hippursäure}}{C_9H_9NO_3} + H_2O = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Glycin}}{C_2H_5NO_2}$$

6. Verdünnte Schwefelsäure veranlasst organische Verbindungen Wasser abzugeben, oder solches aufzunehmen. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure z. B. nimmt Stärke, $C_6H_{10}O_5$, 1 Mol. Wasser auf und verwandelt sich in Traubenzucker, $C_6H_{12}O_6$. Cholsäure dagegen, $C_{24}H_{40}O_5$, verliert beim Kochen mit Schwefelsäure 2 Mol. Wasser und geht in Dyslysin, $C_{24}H_{36}O_3$, über.

Einwirkung der Phosphorsäure.

Einwirkung der Phosphorsäure.

Die verdünnte Phosphorsäure und die Phosphorsäurehydrate wirken auf organische Verbindungen der verdünnten Schwefelsäure ganz analog ein.

Phosphorsäureanhydrid wirkt ähnlich dem Schwefelsäureanhydrid und zwar vorzugsweise Wasser entziehend. Bernsteinsäure geht dadurch in Bernsteinsäureanhydrid, Alkohol in Aethylen über, u. s. w. Die Ammoniaksalze organischer Säuren verwandeln sich in die entsprechenden Nitrile (siehe diese weiter unten).

Digitized by Google

Einwirkung des Phosphorchlorids.

Einwirkung des Phosphorchlorids.

Das Phosphorchlorid, PCl_5, wirkt auf manche organische Verbindungen in sehr bemerkenswerther Weise ein; es treten nämlich unter seiner Einwirkung aus der sauerstoffhaltigen Verbindung 1 Atom Sauerstoff und 1 Atom Wasserstoff (Wasserrest, Hydroxyl) aus, und 1 Atom Chlor in selbe ein; es wird dabei Phosphoroxychlorid und Chlorwasserstoffsäure gebildet:

$$C_5H_{12}\Theta + PCl_5 = C_5H_{11}Cl + P\Theta Cl_3 + HCl$$

Amylalkohol	Phosphorchlorid	Amylchlorür	Phosphoroxychlorid	Salzsäure

$$C_7H_6\Theta_2 + PCl_5 = C_7H_5\Theta Cl + P\Theta Cl_3 + HCl$$

Benzoësäure — Benzoylchlorür

In solchen Fällen besteht die Wirkung demnach in Austausch von ΘH gegen Cl.

In anderen Fällen erzeugt es wasserfreie Säuren, Anhydride; z. B.:

$$C_4H_6\Theta_4 + PCl_5 = C_4H_4\Theta_3 + P\Theta Cl_3 + 2\,HCl$$

Bernsteinsäure — Bernsteinsäureanhydrid

des Phosphoroxychlorids,

Aehnlich wie das Phosphorchlorid wirkt das Phosphoroxychlorid. Es erzeugt Chlorverbindungen der Säureradicale, oder unter Umständen wasserfreie Säuren:

$$4\,(C_2H_3K\Theta_2) + P\Theta Cl_3 = 2\,(C_4H_6\Theta_3) + 3\,KCl + KP\Theta_3$$

4 Aeq. essigsaures Kali	Phosphoroxychlorid	Essigsäureanhydrid	einbas. phosphorsaures Kali

Seltener wird bei der Einwirkung des Phosphorchlorids auf organische Verbindungen Sauerstoff durch Chlor geradezu ersetzt. Z. B.:

$$C_2H_4\Theta + PCl_5 = P\Theta Cl_3 + C_2H_4Cl_2$$

Aldehyd — Aethylidenchlorid

$$C_4H_4\Theta_3 + PCl_5 = P\Theta Cl_3 + C_4H_4\Theta_2Cl_2$$

Bernsteinsäureanhydrid — Succinylchlorid

des Phosphorchlorürs.

Phosphorchlorür wirkt in einzelnen Fällen auf organische Verbindungen derart ein, dass 3 Atome Wasserstoff der letzteren durch ein dreiwerthiges Phosphoratom ersetzt werden. Es entstehen so eigenthümliche phosphorhaltige Verbindungen, z. B.:

$$3\,(C_6H_7N) + PCl_3 = C_{18}H_{18}PN_3 + 3\,HCl$$

3 Mol. Anilin — Phosphanilin

Einwirkung des Wasserstoffs in *statu nascendi*.

Einwirkung des Wasserstoffs.

Der bis jetzt angewendeten Modalitäten der Einwirkung des Wasserstoffs auf organische Verbindungen sind mehrere. Man benutzt zur Entbindung des Wasserstoffs: Natriumamalgam bei Gegenwart von Wasser, Zink bei Gegenwart von verdünnten Säuren oder kaustischen Alkalien, galvanische Ströme bei Anwendung von Zinkelektroden, Quecksilber und Salzsäure, Kupfer, Wasser und Jodkalium.

Die wichtigeren durch Wasserstoff bewirkten Umsetzungen sind folgende:

1. Es findet sogenannte Rückwärtssubstitution statt: d. h. chlor- brom-

und jodhaltigen Substitutionsproducten wird Cl, Br und J entzogen, H tritt ein, und es wird auf diese Weise die ursprüngliche Verbindung regenerirt, z. B.:

$$C_2HCl_3O_2 + 6H = 3HCl + C_2H_4O_2$$
Trichloressigsäure — Essigsäure

$$C_4H_4Br_2O_4 + 4H = 2HBr + C_4H_6O_4$$
Dibrombernsteinsäure — Bernsteinsäure

2. Der Wasserstoff addirt sich einfach zu dem Molekül der organischen Verbindung. Gewöhnlich werden 2 Atome = 1 Molekül Wasserstoff aufgenommen. Z. B.:

$$C_2H_4O + 2H = C_2H_6O$$
Aldehyd — Alkohol

$$C_4H_4O_4 + 2H = C_4H_6O_4$$
Fumarsäure — Bernsteinsäure

$$C_9H_8O_2 + 2H = C_9H_{10}O_2$$
Zimmtsäure — Homotoluylsäure

3. Nitroverbindungen wird durch nascirenden Wasserstoff (mit Natriumamalgam entwickelt) der Sauerstoff des substituirenden Nitroyls: NO_2 entzogen, und es entstehen stickstoffhaltige organische Verbindungen, die keine Nitroverbindungen mehr sind; z. B.:

$$C_6H_5NO_2 + 6H = C_6H_7N + 2H_2O$$
Nitrobenzol — Anilin

$$C_7H_5(NO_2)O_2 + 4H = C_7H_5NO_2 + 2H_2O$$
Nitrobenzoësäure — Azobenzoësäure

Einwirkung des Schwefelwasserstoffs.

Einwirkung des Schwefelwasserstoffs.

1. Es wird der Wasserstoff in die organische Verbindung aufgenommen und der Schwefel ausgeschieden; z. B.:

$$C_6H_4O_2 + H_2S = C_6H_6O_2 + S$$
Chinon — Hydrochinon

2. Nitroverbindungen werden durch Schwefelwasserstoff häufig in der Weise zersetzt, dass 2 Atom O der Nitroverbindung mit 4 Atomen H des Schwefelwasserstoffs Wasser bilden, 2 Atome H des ersteren in die organische Verbindung eintreten und sich Schwefel abscheidet; z. B.:

$$C_6H_5NO_2 + 3H_2S = C_6H_7N + 2H_2O + 3S$$
Nitrobenzol — Anilin

Die eigenthümliche Zersetzung der Nitroverbindungen durch Schwefelwasserstoff bietet einen Weg zur Darstellung künstlicher organischer Basen.

Diese eigenthümliche Zersetzung der Nitroverbindungen ist deshalb besonders interessant, weil sie einen Weg darbietet, um aus Nitroverbindungen eine Reihe künstlicher organischer Basen darzustellen. Sie ist aber qualitativ nicht verschieden von jenen, die gewisse Nitroverbindungen durch nascirenden Wasserstoff erleiden.

3. Es wird Schwefel in die organische Verbindung aufgenommen, während der Sauerstoff derselben mit dem Wasserstoffe des Schwefelwasserstoffs vereinigt als Wasser austritt; z. B.:

$$C_2H_4O + H_2S = C_2H_4S + H_2O$$
Aldehyd — Sulfaldehyd

Digitized by Google

Aehnlich wirken zuweilen Schwefelalkalien. Z. B.:

$$C_2H_3OCl + KHS = KCl + C_2H_4OS$$
Acetylchlorid — Thiacetsäure

Einwirkung des Jodwasserstoffs.

Einwirkung des Jodwasserstoffs.

1. Die Jodwasserstoffsäure wirkt reducirend, d. h. es wird der organischen Verbindung Sauerstoff ohne Ersatz entzogen, der als Wasser austritt und Jod wird abgeschieden; z. B.:

$$C_3H_6O_3 + 2HJ = H_2O + 2J + C_3H_6O_2$$
Milchsäure — Propionsäure

Aehnlich wie Jodwasserstoff wirkt Jodphosphor bei Gegenwart von Wasser, wobei ebenfalls die gebildete Jodwasserstoffsäure der einwirkende Factor ist:

$$C_4H_6O_6 + 4HJ = 2H_2O + 4J + C_4H_6O_4$$
Weinsäure — Bernsteinsäure

2. 1 Atom H und 1 Atom O treten aus der organischen Verbindung aus, und 1 Atom Jod tritt in selbe ein; z. B.:

$$C_8H_{21}NO + 2HJ = H_2O + J + C_8H_{20}NJ$$
Teträthyliumoxydhydrat — Teträthyliumjodür

3. Es findet einfache Addition der Jodwasserstoffsäure statt. Z. B.:

$$C_2H_2 + 2HJ = C_2H_4J_2$$
Acetylen — Jodwasserstoffsaures Acetylen

4. Es tritt ein Theil des Kohlenstoffs und Wasserstoffs der organischen Verbindung an Jod gebunden aus, Wasserstoff dagegen ein; z. B.:

$$C_7H_8O_2 + HJ = C_6H_6O_2 + CH_3J$$
Guajacol — Oxyphensäure — Methyljodür

Auch durch Chlor- und Bromwasserstoffsäure kann in manchen Fällen OH gegen Cl oder Br ausgetauscht werden. Z. B.:

$$C_4H_6O_5 + HBr = H_2O + C_4H_5BrO_4$$
Aepfelsäure — Brombernsteinsäure

Einwirkung der unterchlorigen und chlorigen Säure.

Einwirkung der unterchlorigen und chlorigen Säure.

Unterchlorige Säure vereinigt sich mit gewissen organischen Verbindungen direct (durch Addition) zu chlor- und sauerstoffhaltigen Körpern. Z. B.:

$$C_2H_4 + HClO = C_2H_5ClO$$
Aethylen — Aethylenoxychlorid

$$C_5H_6O_4 + HClO = C_5H_7ClO_5$$
Citraconsäure — Chlorcitramalsäure

Aehnlich wirkt zuweilen die chlorige Säure; z. B:

$$C_6H_6 + 3HClO_2 = C_6H_7Cl_3O_5 + H_2O$$
Benzol — Trichlorphenomalsäure

wobei aber Austritt von 1 Mol. Wasser stattfindet.

Digitized by Google

Einwirkung der Alkalimetalle und des Zinks.

Einwirkung der Alkalimetalle und des Zinks.

1. Auf gewisse organische Substanzen wirken die Alkalimetalle derart ein, dass sie daraus Wasserstoff ausscheiden, während sie selbst in die Verbindung eintreten. Es wird dabei vorausgesetzt, dass die organische Substanz eine flüssige, sowie dass sie sauerstoffhaltig ist:

$$2\,(C_2H_6\Theta) + 2\,K = 2\,(C_2H_5K\Theta) + 2\,H$$

2 Mol. Alkohol — 2 Mol. Kaliumäthylat

Aehnlich wie Kalium wirkt Natrium.

2. Unter gewissen Umständen wird durch Natrium auch sogenannter nichttypischer Wasserstoff substituirt; z. B.:

$$C_4H_8\Theta_2 + 2\,Na_2 = C_4H_6Na_2\Theta_2 + 2\,H$$

Essigäther — Dinatriumessigäther

3. Mit gewissen Kohlenwasserstoffen verbindet sich Kalium direct durch Addition; z. B.:

$$C_{10}H_8 + K_2 = C_{10}H_8K_2$$

Naphtalin — Naphtalinkalium

4. Gewissen chlor-, brom- oder jodhaltigen organischen Substanzen wird durch Alkalimetalle oder auch durch Zink, Cl, Br und J ohne Ersatz mehr oder weniger leicht entzogen; z. B.:

$$2\,(C_2H_5, J) + Zn = ZnJ_2 + C_4H_{10}$$

2 Mol. Aethyljodür — Diäthyl

5. Unter gewissen Umständen vermag Natrium- und Kaliumamalgam auch reducirend, d. h. Sauerstoff entziehend, zu wirken. So kann dadurch Kohlensäure zu Oxalsäure reducirt werden: $(C_2\Theta_4 = C_2\Theta_3 + \Theta)$ $(C_2\Theta_3 =$ Oxalsäure, wasserfrei gedacht).

6. Zinkstaub (ein aus fein vertheiltem metallischem Zink, Zinkoxyd, kohlensaurem Zink und etwas Blei und Kadmium bestehendes Hüttenproduct) wirkt in vielen Fällen ebenfalls reducirend, so verwandelt sich z. B.:

$C_6H_6\Theta$ durch Austritt von Θ in C_6H_6
Phenol — Benzol
$C_8H_7N\Theta$ „ „ „ „ „ C_8H_7N
Oxindol — Indol

Einwirkung der kaustischen Alkalien.

Einwirkung der kaustischen Alkalien.

1. Die kaustischen Alkalien bewirken Oxydation organischer Verbindungen und führen dieselben häufig in Säuren über, mit denen sie sich verbinden; z. B.:

$$C_8H_5N\Theta_2 + KH\Theta = C_8H_6KN\Theta_3$$

Isatin — Isatinsaures Kalium

$$C_7H_6\Theta + KH\Theta = C_7H_5K\Theta_2 + 2\,H$$

Bittermandelöl — Benzoësaures Kalium

2. Die kaustischen Alkalien bewirken Spaltungen organischer Verbindungen, ähnlich der Schwefelsäure.

3. Zuweilen wird beim Kochen mit Kali chlor-, brom- oder jodhaltigen

Digitized by Google

Substitutionsproducten Cl, Br, J entzogen und es treten dafür ΘK ein; es findet demnach gleichzeitig Rückwärtssubstitution und Oxydation statt:

$$\underset{\text{Chloressigsäure}}{\Theta_2H_3Cl\Theta_2} + K_2\Theta = \underset{\text{Glycolsaures Kalium}}{\Theta_2H_3K\Theta_3} + KCl$$

Aehnlich wirkt übrigens Silberoxyd bei Gegenwart von Wasser; z. B.:

$$\underset{\text{Monobrombernsteinsäure}}{\Theta_4H_5Br\Theta_4} + AgH\Theta = AgBr + \underset{\text{Aepfelsäure}}{\Theta_4H_6\Theta_5}$$

$$\underset{\text{Dibrombernsteinsäure}}{\Theta_4H_4Br_2\Theta_4} + 2\,AgH\Theta = 2\,AgBr + \underset{\text{Weinsäure}}{\Theta_4H_6\Theta_6}$$

4. Auf zahlreiche Harze und harzähnliche Körper wirkt schmelzendes Kalihydrat dergestalt ein, dass eigenthümliche Säuren und daneben zuckerähnliche Körper, oder auch wohl sogenannte Glucoside gebildet werden. So liefert bei solcher Behandlung Catechin Protocatechusäure und Phloroglucin:

$$\underset{\text{Catechin}}{\Theta_{19}H_{18}\Theta_8} + 2\,\Theta = \underset{\text{Protocatechusäure}}{\Theta_7H_6\Theta_4} + \underset{\text{Phloroglucin}}{2\,\Theta_6H_6\Theta_3}$$

5. Auf gewisse Sulfonsäuren wirkt schmelzendes Aetzkali derart ein, dass der Schwefelsäurerest $S\Theta_3H$ an Kalium gebunden als schwefligsaures Kalium austritt, während ΘH eintritt. Z. B.:

$$\underset{\text{Benzolsulfonsäure}}{\Theta_6H_5 . S\Theta_3H} + KH\Theta = \underset{\text{Phenol}}{\Theta_6H_5\Theta H} + \underset{\text{Schwefligsaures Kalium}}{HKS\Theta_3}$$

6. Stickstoffhaltige organische Verbindungen mit den Hydraten der kaustischen Alkalien geglüht, zersetzen sich in der Weise, dass der Stickstoff derselben in Ammoniak, der Kohlenstoff in Kohlensäure und Kohlenwasserstoffe, der Wasserstoff in Wasser verwandelt wird. Es wird dabei das Hydratwasser der Alkalien zerlegt, der Wasserstoff verbindet sich mit dem Stickstoff zu Ammoniak, mit einem Theil des Kohlenstoffs ferner zu Kohlenwasserstoffen, wenn die Alkalien im Ueberschusse einwirken, der Sauerstoff dagegen mit Kohlenstoff zu Kohlensäure und mit dem Wasserstoff zu Wasser. Bei gehörigem Verhältniss der Alkalien wird auf diese Weise **sämmtlicher** Stickstoff der organischen Substanz in Ammoniak verwandelt, wenn der Stickstoff darin nicht in der Form von Untersalpetersäure enthalten ist.

Hierauf gründet sich eine Methode der quantitativen Stickstoffbestimmung organischer Körper.

Einwirkung des Ammoniaks.

Einwirkung des Ammoniaks.

Die merkwürdigste Einwirkung des Ammoniaks auf organische Verbindungen ist die bereits bei der Begründung der Typentheorie erwähnte. Die Chlor-, Jod- und Bromverbindungen organischer Radicale setzen sich nämlich, durch Substitution des Wasserstoffs im Ammoniak durch die organischen Radicale, in sogenannte substituirte Ammoniake und eine Wasserstoffsäure um. Die so erzeugten Verbindungen sind Basen oder Amide; z. B.:

$$\underset{\text{Ammoniak}}{\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N} + \underset{\text{Bromäthyl}}{\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\Br\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Aethylamin}}{\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N} + \underset{\text{Bromwasserstoffsäure}}{\left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}}$$

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N \quad + \quad \left.\begin{matrix}C_7\overset{\prime}{H}_5\Theta\\Cl\end{matrix}\right\} \quad = \quad \left.\begin{matrix}C_7\overset{\prime}{H}_5\Theta\\H\\H\end{matrix}\right\}N \quad + \quad \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Ammoniak — Chlorbenzoyl — Benzamid — Salzsäure

Wasserfreie organische Säuren mit Ammoniak behandelt geben Amide und Säurehydrate:

$$\left.\begin{matrix}C_7\overset{\prime}{H}_5\Theta\\C_7\overset{\prime}{H}_5\Theta\end{matrix}\right\}\Theta \quad + \quad \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N \quad = \quad \left.\begin{matrix}C_7\overset{\prime}{H}_5\Theta\\H\\H\end{matrix}\right\}N \quad = \quad \left.\begin{matrix}C_7\overset{\prime}{H}_5\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Benzoësäure-anhydrid — Ammoniak — Benzamid — Benzoësäure

Einwirkung der Wärme.

In der Wärme sind die organischen Verbindungen entweder flüchtig, oder sie sind nichtflüchtig; d. h. sie lassen sich in der Hitze ohne Zersetzung in Gas verwandeln, oder sie werden dabei zersetzt. Aber auch die bei einer gewissen Wärme unzersetzt-flüchtigen organischen Verbindungen werden unter Abscheidung von Kohle zersetzt, wenn man sie in Dampfform durch glühende Röhren leitet. Umgekehrt gelingt es zuweilen, schwerflüchtige Substanzen, solche, deren Zersetzungstemperatur ihrem Siedepunkte sehr nahe liegt, dadurch unzersetzt zu verflüchtigen: zu destilliren, dass man die Operation mit sehr kleinen Mengen, im luftleeren Raume, oder in einem Gasstrome vornimmt, welcher auf die Substanz keine chemische Wirkung äussert.

Einwirkung der Wärme.

Die wichtigeren Fälle, wo durch Einwirkung von Wärme auf organische Substanzen Zersetzungen der letzteren stattfinden, sind folgende:

1. Die Ammoniaksalze organischer Säuren verlieren bei mässiger Wärme Wasser und zwar bis zu 2 Molekülen, welches durch Vereinigung von Wasserstoff des Ammoniaks mit Sauerstoff der Säure gebildet wird. Die dabei bleibenden Rückstände führen die Bezeichnung Amide und Nitrile, je nachdem sie ein oder zwei Moleküle Wasser verloren haben. Z. B.:

Einwirkung der Wärme auf die Ammoniaksalze organischer Säuren.

Amide und Nitrile.

$$C_2H_3(NH_4)\Theta_2 - H_2\Theta = C_2H_3NH_2\Theta$$

Essigsaures Ammonium — Acetamid

$$C_2H_3(NH_4)\Theta_2 - 2\,H_2\Theta = C_2H_3N$$

Essigsaures Ammonium — Acetonitril

2. Mehrbasische Säuren verlieren beim Erhitzen zuweilen ihr Hydratwasser und verwandeln sich in Anhydride, oder sie liefern neben Wasser auch Kohlensäure, wobei neue einfachere Säuren gebildet werden; z. B.:

$$C_4H_6\Theta_5 = C_4H_4\Theta_4 + H_2\Theta$$

Aepfelsäure — Maleinsäure

$$C_7H_6\Theta_5 = C_6H_6\Theta_3 + C\Theta_2$$

Gallussäure — Pyrogallussäure — Kohlensäure

3. Die im freien Zustande flüchtigen Säuren erleiden eine Zersetzung, wenn man ihre Verbindungen mit nichtflüchtigen Basen erhitzt. Es bleibt hierbei kohlensaures Salz zurück und der Rest entweicht in Gestalt einer flüchtigen Verbindung; z. B.:

$$C_7H_6\Theta_2 + \overset{\prime\prime}{Ca}\Theta = \overset{\prime\prime}{Ca}C\Theta_3 + C_6H_6$$

Benzoësäure — Benzol

Digitized by Google

4. Werden gewisse organische Verbindungen in zugeschmolzenen starken Glasröhren erhitzt, sohin unter starkem Drucke, so gehen zuweilen sehr eigenthümliche Zersetzungen derselben vor sich, aber ebenso häufig gelingt es auf diese Weise, die chemische Vereinigung von Körpern zu veranlassen, die auf anderem Wege nicht zu erzielen ist. Man hat auf diesem Wege viele sehr interessante Verbindungen dargestellt.

Trockene Destillation.

5. Viele organische Verbindungen bei Luftabschluss erhitzt, der trockenen Destillation unterworfen, zersetzen sich dabei in tiefgreifender Weise. Ihr Sauerstoff verbindet sich dabei mit einem Theil des Kohlenstoffs und Wasserstoffs zu Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser, der Stickstoff mit Wasserstoff zu Ammoniak und Kohle bleibt zurück. Dieselbe ist bei stickstoffhaltigen thierischen Stoffen sehr reich an Stickstoff (Thierkohle, Beinschwarz). Dabei werden aber zahlreiche intermediäre Producte organischer Natur, aber von einfacherer Zusammensetzung erzeugt, theils Säuren, theils Basen, oder sogenannte empyreumatische Oele und Harze (Theer), ausserdem Gase (Leuchtgas aus Holz u. s. w., vgl. Bd. I, 3te Aufl., S. 345).

6. Gewisse Kohlenwasserstoffe, in Dampfgestalt der Rothgluth ausgesetzt, verwandeln sich in polymere Verbindungen unter Abspaltung von Wasserstoff. So liefert Benzol, durch ein rothglühendes Rohr geleitet: Diphenyl, Chrysen und andere Kohlenwasserstoffe:

$$2\,\Theta_6H_6 = \Theta_{12}H_{10} + 2\,H$$
2 Mol. Benzol Diphenyl

$$3\,\Theta_6H_6 = \Theta_{18}H_{12} + 6\,H$$
3 Mol. Benzol Chrysen

Einwirkung des Lichtes.

Einwirkung des Lichtes.

Das Licht übt auf organische Verbindungen häufig zersetzende Wirkungen aus; so zerfällt das im Dunkeln unzersetzt bleibende Jodäthyl am Lichte in Jod und Aethyl.

Auch Verbindungen und Substitutionen kann das Licht veranlassen. Diese Wirkungen gehen theils im zerstreuten Tageslichte, theils im directen Sonnenlichte vor sich, zuweilen sind die im zerstreuten Lichte bewirkten Zersetzungen oder Umwandlungen der Körper von jenen verschieden, welche im directen Sonnenlichte hervorgerufen werden.

Einwirkung des Stromes.

Einwirkung des Stromes.

Der galvanische Strom wirkt auf die Mehrzahl der organischen Verbindungen sehr energisch ein. Da die Vorgänge dabei bisher nur mit wässerigen Lösungen der Substanzen studirt werden konnten, wobei stets Wasserzersetzung stattfindet, so sind es eigentlich nur die Wirkungen des elektrolytischen Sauerstoffs und Wasserstoffs, die man beobachtete. Sie bestehen in einer Oxydation der organischen Verbindung am positiven Pol und in einer Reduction am negativen Pol.

Die Salze gewisser organischer Säuren werden durch Elektrolyse in der Art zersetzt, dass am + Pol sich die Säure zugleich mit Sauerstoff von der Elektrolyse des Wassers herrührend abscheidet und durch letzteren in der Weise oxydirt wird, dass sie damit in Kohlensäure und einen Kohlenwasserstoff zerfällt; z. B.:

$$2(\Theta_2H_4\Theta_2) + \Theta = \Theta_2H_6 + 2\,\Theta\Theta_2 + H_2\Theta$$
2 Mol. Essigsäure Dimethyl Kohlensäure

Bernsteinsaures Natron liefert bei der Elektrolyse Aethylen und Kohlensäure am + Pole, am — Pole Natron und Wasserstoff:

$$C_4H_4Na_2O_4 + H_2O = C_2H_4 + 2\,CO_2 + Na_2O + 2\,H$$

Bernsteinsaures Natron — Aethylen — Kohlensäure

Oder es findet am + Pole eine Oxydation, am — Pole eine Reduction statt; z. B.:

+ Pol:

$$C_4H_2Na_2O_4 + H_2O = C_2H_2 + 2\,CO_2 + Na_2O + H_2$$

Fumarsaures Natron — Acetylen — Kohlensäure

— Pol:

$$C_4H_2Na_2O_4 + 2\,H = C_4H_4Na_2O_4$$

Fumarsaures Natron — Bernsteinsaures Natron

Am — Pole findet sonach directe Addition von Wasserstoff statt.

Spontane Zersetzung organischer Stoffe.

Gährung, Fäulniss, Verwesung.

Unter dieser Bezeichnung versteht man eigenthümliche Zersetzungen organischer Körper, welche dieselben unter gewissen Bedingungen erleiden. Gährung, Fäulniss, Verwesung.

So wie es nämlich mehrere anorganische Verbindungen giebt, welche so leicht zersetzbar sind, dass schon die geringste Veranlassung hinreicht, sie in ihre Bestandtheile zerfallen zu machen, wir erinnern an das Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes, des Chlor-, des Jodstickstoffs, so giebt es zahlreiche organische Körper, welche spontan, d. h. ohne weitere Einwirkung chemischer Mittel, tiefgreifende Veränderungen erleiden, indem sie in immer einfachere Verbindungen allmählich zerlegt werden.

Nach dem Tode der organischen Wesen verschwinden bekanntlich ihre Leiber allmählich vollständig von der Erde und zwar geht dieses Verschwinden unter Umständen in verhältnissmässig kurzer Zeit vor sich. Vom stärksten Baum ist nach seinem Absterben, oder seiner Fällung nach etwa 30 Jahren nichts mehr wie die Rinde übrig. Noch weit schneller geht das Verschwinden thierischer Stoffe von statten. Der Grund dieser Erscheinung ist der Sauerstoff, durch seine directe oder indirecte Einwirkung verwandelt sich schliesslich aller Kohlenstoff der organischen Substanzen in Kohlensäure, aller Wasserstoff in Wasser, aller Stickstoff in Ammoniak; diese Stoffe werden der Luft zugeführt, die a n o r g a n i s c h e n Bestandtheile der Organismen: ihre Aschenbestandtheile allein kehren direct in die Erde zurück, von der sie stammen. Kohlensäure, Wasser und Ammoniak sind aber die Nahrungsmittel der Pflanzen.

In diesem Sinne ist der Tod die Auflösung einer untergegangenen Generation in ihre Elemente, zugleich aber auch die Quelle des Lebens für eine neue.

Jenen grossartigen bei gewöhnlicher Temperatur erfolgenden Verbrennungs- oder Oxydationsprocess organischer Körper, in Folge dessen sie in die einfachsten luftförmigen und in die Luft entweichenden anorganischen Verbindungen übergeführt werden, nennen wir V e r w e s u n g. Verwesung.

Die Verwesung, in diesem Sinne aufgefasst, ist aber nur das Schluss- und Endglied einer Reihe von Veränderungen, welche die organischen Körper erleiden, in Folge deren sie zwar wohl in einfachere Verbindungen zerfallen,

ohne aber zugleich schon bis zu den Endproducten verbrannt zu sein. Diese letzteren Veränderungen fallen entweder unter den Begriff der **Fäulniss**, oder unter jenen der **Gährung**.

Fäulniss.

Unter Fäulniss versteht man die gewöhnlich mit üblen Gerüchen in Folge des Auftretens flüchtiger riechender Stoffe verbundene Zersetzung stickstoffhaltiger organischer dem Lebenseinflusse entzogener Materien, die in einem Theile derselben unter dem Einflusse einer äusseren Ursache beginnt, sich aber dann mit oder auch ohne deren weitere Mitwirkung durch ihre ganze Masse verbreitet. Die durch die Fäulniss gebildeten Producte sind gewöhnlich nicht verschieden von denjenigen, in welche der organische Körper durch die Einwirkung von Säuren, Alkalien und dergleichen zerfällt, sie sind aber verschieden bei den verschiedenen fäulnissfähigen Stoffen. Die Zahl der **fäulnissfähigen** Stoffe ist im Ganzen klein, sie sind aber sehr allgemein verbreitet. Es gehören hierher besonders die sogenannten Albuminate: stickstoffhaltige, sehr complicirt zusammengesetzte, im Thier- und Pflanzenkörper vorkommende organische Verbindungen.

Fäulniss-fähige Stoffe.

Einige organische Verbindungen faulen für sich nicht, sie sind im rein dargestellten Zustande nahezu unveränderlich; kommen sie aber mit gewissen pflanzlichen oder thierischen lebenden, in der Luft stets enthaltenen Keimen, oder mit gewissen fäulnissfähigen Körpern unter geeigneten Bedingungen in Berührung, so zerfallen auch sie unter dem Einflusse dieser Substanzen in einfachere Verbindungen, ohne dass die nun gleichzeitig sich entwickelnden und sich vermehrenden Keime, oder die fäulnissfähigen Körper durch ihre Affinität im chemischen Sinne zu wirken scheinen. Solche Körper, welche unter dem Einflusse eines anderen sich in einfachere Verbindungen spalten, nennt man **gährungsfähige** und die diese Spaltung durch ihre Gegenwart veranlassenden Stoffe, **Fermente**.

Gährungs-fähige Stoffe. Fermente.

Gährung.

Unter **Gährung** versteht man sonach das Zerfallen, oder die Spaltung einer organischen Verbindung in einfachere Verbindungen unter dem Einflusse und der Berührung eines anderen bestimmten Stoffes: eines **Fermentes**.

Der **Traubenzucker** z. B., eine nicht fäulniss- aber gährungsfähige organische Verbindung, zerfällt unter dem Einflusse der **Bierhefe**, eines pflanzlichen Fermentes, in Weingeist und Kohlensäure:

1 Mol.	Traubenzucker	$\text{Є}_6\text{H}_{12}\Theta_6$
	giebt	
2 Mol.	Weingeist	$\text{Є}_4\text{H}_{12}\Theta_2$
2 „	Kohlensäure	$\text{Є}_2 \quad \Theta_4$
		$\text{Є}_6\text{H}_{12}\Theta_6$

Die Gährungs-producte verschieden nach der Natur des Fermentes.

Traubenzucker unter dem Einflusse **thierischer** Fermente zerfällt oder spaltet sich in anderer Weise; er liefert dann Milchsäure oder Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoffgas.

1 Mol.	Traubenzucker	$\text{Є}_6\text{H}_{12}\Theta_6$
	giebt	
1 Mol.	Buttersäure	$\text{Є}_4\text{H}_8\ \Theta_2$
2 „	Kohlensäure	$\text{Є}_2 \quad \Theta_4$
4 „	Wasserstoffgas	H_4
		$\text{Є}_6\text{H}_{12}\Theta_6$

Es kann also ein und derselbe Körper unter dem Einflusse verschiedener Fermente auch verschiedene Zersetzungen erleiden, oder mit anderen Worten, zu einer bestimmten Umsetzung bedarf im Allgemeinen jeder gährungsfähige

Körper eines bestimmten Fermentes. Zuweilen werden bei Gährungsvorgängen die Elemente des Wassers aufgenommen.

Zuweilen findet bei Gährungen Wasseraufnahme statt.

Salicin z. B. durch Emulsin: einen stickstoffhaltigen Körper, der einen Bestandtheil der süssen Mandeln bildet, in Gährung versetzt, liefert unter Wasseraufnahme Saligenin und Zucker:

Salicin	$\mathrm{Ͼ}_{13}\mathrm{H}_{18}\Theta_7$
+	$\mathrm{H}_2\,\Theta$
giebt	
Saligenin	$\mathrm{Ͼ}_7\,\mathrm{H}_8\,\Theta_2$
Traubenzucker	$\mathrm{Ͼ}_6\,\mathrm{H}_{12}\Theta_6$
	$\mathrm{Ͼ}_{13}\mathrm{H}_{20}\Theta_8$

Harnstoff zerfällt mit faulenden Körpern unter Wasseraufnahme in Kohlensäure und Ammoniak:

Harnstoff	$\mathrm{Ͼ}\mathrm{H}_4\mathrm{N}_2\Theta$
+	$\mathrm{H}_2\,\Theta$
giebt	
2 Mol. Ammoniak . .	$\mathrm{H}_6\mathrm{N}_2$
1 „ Kohlensäure .	$\mathrm{Ͼ}\;\;\Theta_2$
	$\mathrm{Ͼ}\mathrm{H}_6\mathrm{N}_2\Theta_2$

Natur der Fermente.

Die Natur der Fermente und die Art ihrer Wirkung hat wegen ihrer zum Theil räthselhaften Eigenthümlichkeit die Chemiker vielfach beschäftigt und verschiedene Theorien (Gährungstheorien) veranlasst. Vor Allem war es die Thatsache, dass geringe Mengen der Fermente hinreichen, um grosse Massen der damit unter geeigneten Bedingungen in Berührung kommenden gährungsfähigen Stoffe zu zersetzen und der Umstand, dass die meisten Fermente stickstoffhaltige fäulnissfähige, selbst in Zersetzung begriffene Körper darstellen, die der Ansicht zur Stütze dienten, die Wirkung der Fermente beruhe darauf, dass sich die Bewegung, in welcher sich die Moleküle des sich zersetzenden Fermentes befinden, den Molekülen des gährungsfähigen Körpers mittheile, das Gleichgewicht der letzteren aufhebe und somit das Zerfallen des gährungsfähigen Körpers veranlasse. Nach dieser Ansicht wäre das Ferment bei der Umsetzung des gährungsfähigen Körpers nur insofern betheiligt, als es den Anstoss zu letzterer gebe, ohne selbst dabei chemisch in Wechselwirkung zu treten. Die Erfahrung, dass bei Gährungen die Producte derselben zu einander addirt, einfach wieder die Zusammensetzung des ursprünglichen Körpers ergeben, dass mithin in seiner Endwirkung wenigstens der Vorgang schlechthin als eine Spaltung erscheint, war der obigen Theorie ebenfalls günstig.

Obgleich übrigens viele Fermente noch so gut wie nicht gekannt sind, so ist doch durch neuere Untersuchungen für die Fäulnissfermente und für die wichtigeren Gährungsfermente der schon früher versuchte Nachweis geführt, dass das darin Wirksame, lebende thierische und pflanzliche entwickelungsfähige Keime (Pilze und Infusorien) seien, die in der atmosphärischen Luft stets vorhanden sind und mit dem gährungsfähigen Körper einmal in Berührung, sich auch ohne weitere Einwirkung der Luft, auf Kosten der gährungsfähigen Körper entwickeln und damit die Gährung hervorrufen. Die Art ihrer chemischen Wechselwirkung mit dem gährungsfähigen Körper ist aber noch keineswegs überall genügend aufgeklärt.

Bedingungen für das Eintreten der Fäulniss-, Gährungs- und Verwesungvorgänge.

Das Eintreten der Verwesungs-, Fäulniss- und Gährungsvorgänge ist von gewissen Bedingungen abhängig; diese Bedingungen sind folgende:

1. Gegenwart von atmosphärischer Luft. Sie ist zur Verwesung, wie schon aus ihrer Begriffsbestimmung sich ergiebt, unumgängliches Erforderniss. Auch der Beginn der Fäulniss- und Gährungsvorgänge ist an die Gegenwart der atmosphärischen Luft geknüpft, da durch sie jene die Fäulniss und Gährung hervorrufenden pflanzlichen und thierischen Keime zugeführt werden; die bereits begonnene Umsetzung wird aber dann durch Abhaltung der Luft nicht mehr unterbrochen.

2. Gegenwart von Wasser. Ohne Wasser tritt weder Fäulniss noch Gährung ein.

3. Die Temperatur. Fäulniss und Gährung erfordern eine bestimmte Temperatur, die über 0° und unter 100° C. liegen muss. Frostkälte und Siedhitze verhindern den Beginn und sistiren den Fortschritt der Fäulniss und Gährung. Gährungen erfolgen in der Regel am schnellsten bei einer zwischen 20° bis 40° C. liegenden Temperatur. Auch ist in manchen Fällen die Temperatur von Einfluss auf die Gährungsproducte, so dass ein gährungsfähiger Körper bei verschiedenen Temperaturen auch verschiedene Producte der Gährung liefert. Durch Siedhitze und durch eine Temperatur unter 0° wird die einmal begonnene Fäulniss und Gährung vollständig unterbrochen, tritt jedoch bei geeigneter Temperatur und Luftzutritt wieder ein.

Fäulniss- und gährungswidrige Mittel.

4. Fäulniss und Gährung können verhindert werden durch Unwirksammachen des Fermentes, mittelst sogenannter fäulnisswidriger Mittel; es sind meist solche Stoffe, die die Keime tödten, oder das Ferment sonstwie unwirksam machen. Hierher gehören Weingeist, starke Mineralsäuren, arsenige Säure, Chlor, Alaun, chromsaures Kali, Metallsalze, Gerbstoff, Kreosot u. a.

5. Fäulniss und Gährung treten bei dem Vorhandensein aller sonstigen Bedingungen nicht ein, wenn die zur Tödtung bereits vorhandener Keime vorher aufgekochten Flüssigkeiten mit Luft in Berührung gelassen werden, die vorher ausgeglüht wurde, oder die man durch Baumwolle, Asbest oder Schiessbaumwolle filtrirte. Auch wenn man die Luft durch mehrmals stark gebogene Glasröhren zutreten lässt und starke Bewegung vermeidet, soll eine Veränderung der fäulniss- oder gährungsfähigen Stoffe nicht eintreten, da durch die starken Biegungen der Röhre die Keime zurückgehalten werden (?).

Praktische Anwendung der wichtigsten Bedingungen, von welchen Fäulniss und Gährung abhängig sind.

Auf der richtigen Erkenntniss dieser Bedingungen beruhen die Methoden, deren wir uns zur Conservirung von Speisen, anatomischen Präparaten, Holz u. s. w. bedienen. Man conservirt Speisen durch Kochen und Aufbewahren in luftdicht verschlossenen Kapseln (Appert's Methode), Gemüse durch Kochen, Trocknen, Pressen und Aufbewahrung bei Abschluss der Luft, anatomische Präparate durch Aufbewahren in Weingeist (auch durch Wasserentziehung wirkend), Holz, indem man es mit Auflösungen von Metallsalzen imprägnirt, welche sich mit den fäulnissfähigen Stoffen desselben zu einer unlöslichen Verbindung vereinigen (Kyanisiren). Auf denselben Principien fusst die Conservirung organischer Stoffe durch Einsalzen, Zuckerzusatz (Wasserentziehung), Räuchern (Wasserentziehung und antiseptische Wirkung des im Rauche enthaltenen Kreosots), Tränkungen mit Lösungen von arseniger Säure, Bestreuen mit letzterer u. s. w.

Auf dem Nichteintreten der Fäulniss bei niederer Temperatur beruht es, dass man im Polareise noch so wohl erhaltene Mammuthe: vorweltliche Thiere, auffinden konnte, dass deren Fleisch noch ganz geniessbar war.

Synthese organischer Verbindungen.

Synthese organischer Verbindungen.

Das Studium der organischen Verbindungen ist mit der Ermittelung der *Umsetzungen* und *Spaltungen*, deren sie unter der Einwirkung chemischer Reagentien fähig sind, keineswegs erschöpft, sondern es gehört dazu auch die Kenntniss ihrer *Bildungsweisen*.

So wie die organischen Stoffe gegeben sind, sind sie entweder Bestandtheile des Thier- und Pflanzenleibes, oder sie sind aus letzteren durch Einwirkung chemischer Agentien darstellbar; allein es fragt sich, ob nicht auch die organischen Verbindungen im engeren Sinne, d. h. diejenigen, die primär durch den Lebensprocess erzeugt werden, auf künstlichem Wege erhalten werden können. Diese Frage ist im Allgemeinen unbedingt zu bejahen, denn die Erfahrung lehrt uns, dass wir zahlreiche derartige Verbindungen auch künstlich in unseren Laboratorien darstellen können. Es fragt sich ferner, ob es möglich ist, organische Verbindungen auf *synthetischem* Wege *aus ihren Elementen*, oder aus einfacher zusammengesetzten organischen Verbindungen zu erzeugen, ob es endlich möglich ist, durch *Synthese* aus *anorganischen Materialien* organische Stoffe aufzubauen. Diese Frage hat auch eine eminent physiologische Bedeutung, denn eine Betrachtung der Ernährung der Pflanze, ihres Verhältnisses zur Atmosphäre und zum Boden und endlich zur Thierwelt lehrt uns, dass die Pflanzen das synthetische Laboratorium sind, in welchem aus den Bestandtheilen der Luft, aus Kohlensäure, Wasser und Ammoniak, unter Mitwirkung gewisser anorganischer Salze des Bodens, die zahlreichen organischen Verbindungen erzeugt werden, die wir in den Pflanzen als Bestandtheile ihres Leibes antreffen. Bis vor Kurzem hat man es vielfach bezweifelt, ob es möglich sei, aus *anorganischen* Stoffen *organische* zu erzeugen und man hat überhaupt denjenigen Verhältnissen, unter welchen eine derartige synthetische Bildung erfolgen konnte, wenig Aufmerksamkeit zugewendet. Da bei den meisten bekannten Verwandlungen organischer Körper die Anzahl der Kohlenstoffatome entweder unverändert bleibt, oder dabei zwei oder mehrere Verbindungen von einem geringeren Kohlenstoffgehalt entstehen, so bezweifelte man die Möglichkeit einer Vermehrung der Kohlenstoffatome organischer Körper durch Zuführung solcher Atome in der Form von Kohlensäure oder anderen einfachen Kohlenstoffverbindungen. Neuere Forschungen haben aber gelehrt, dass wir von rein Anorganischem zu Organischem durch Synthese aufsteigen können, dass wir einfachere kohlenstoffärmere organische Verbindungen, unter Mitwirkung anorganischer Kohlenstoffverbindungen in kohlenstoffreichere complexere zu verwandeln vermögen. Wir geben für das Gesagte einige Beispiele. *Kohlenstoff* und *Wasserstoff* vereinigen sich unter der Mitwirkung des elektrischen Flammenbogens zu *Acetylen*, C_2H_2:

$$C_2 + H_2 = \underset{\text{Acetylen}}{C_2H_2}$$

Acetylen und *Sauerstoff* geben *Oxalsäure*:

$$C_2H_2 + 4\,\Theta = \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2\Theta_4}$$

Acetylen und *Wasserstoff* geben *Aethylen*: C_2H_4,

$$\underset{\text{Acetylen}}{C_2H_2} + H_2 = \underset{\text{Aethylen}}{C_2H_4}$$

Digitized by Google

Sumpfgas, $ЄH_4$, verwandelt sich unter Einwirkung der Hitze, oder der Funken eines kräftigen Inductionsapparates in Acetylen unter Austritt von Wasserstoff:

$$2(ЄH_4) = Є_2H_2 + H_6$$
Sumpfgas Acetylen

Sumpfgas giebt bei Einwirkung von Kohlenoxydgas Propylen: $Є_3H_6$,

$$2(ЄH_4) + ЄΘ = Є_3H_6 + H_2Θ$$
Sumpfgas Propylen

Sumpfgas giebt zum Glühen erhitzt eine kleine Menge Naphtalin:

$$10(ЄH_4) = Є_{10}H_8 + H_{32}$$
Sumpfgas Naphtalin

Kohlenoxydgas und Wasser geben Ameisensäure:

$$ЄΘ + H_2Θ = ЄH_2Θ_2$$
Ameisensäure

Oelbildendes Gas und Wasser geben Alkohol:

$$Є_2H_4 + H_2Θ = Є_2H_6Θ$$
Alkohol

Methylnatrium und Kohlensäure geben essigsaures Natron:

$$ЄH_3Na + ЄΘ_2 = Є_2H_3NaΘ_2$$
Methylnatrium Essigsaures Natron

Natriumphenylat und Kohlensäure geben salicylsaures Natron:

$$Є_6H_5NaΘ + ЄΘ_2 = Є_7H_5NaΘ_3$$
Natriumphenylat Salicylsaures Natron

Chlorkohlenoxyd und Sumpfgas geben Acetylchlorid und Salzsäure:

$$ЄH_4 + ЄΘCl_2 = Є_2H_3ΘCl + HCl$$
Sumpfgas Acetylchlorid

Acetylchlorid und Wasser geben Essigsäure und Salzsäure:

$$Є_2H_3ΘCl + H_2Θ = Є_2H_4Θ_2 + HCl$$
Acetylchlorid Essigsäure

Benzol und Chlorkohlenoxyd geben Benzoylchlorid und Salzsäure:

$$Є_6H_6 + ЄΘCl_2 = Є_7H_5ΘCl + HCl$$
Benzol Benzoylchlorid

Benzoylchlorid und Wasser geben Benzoësäure und Salzsäure:

$$Є_7H_5ΘCl + H_2Θ = Є_7H_6Θ_2 + HCl$$
Benzoylchlorid Benzoësäure

Ein sehr zu verallgemeinerndes Verfahren, um kohlenstoffärmere in kohlenstoffreichere organische Verbindungen überzuführen, besteht in der Behandlung chlorhaltiger organischer Verbindungen mit Cyankalium, wobei das Cyan unter Ausscheidung des Chlors aufgenommen wird. Kocht man derartige Cyanverbindungen mit kaustischen Alkalien, so wird der Stickstoff des Cyans als Ammoniak eliminirt, der Kohlenstoff aber bleibt in der Verbindung. Z. B.:

$$Є_7H_7(ЄN) + 2H_2Θ = Є_8H_8Θ_2 + H_3N$$
Benzylcyanid Alphatoluylsäure

$$Є_2H_3(ЄN)Θ_2 + 2H_2Θ = Є_3H_4Θ_4 + H_3N$$
Cyanessigsäure Malonsäure

Unter zahlreichen anderen Methoden, Kohlenstoff synthetisch in organische Verbindungen einzuführen, erwähnen wir noch diejenige, welche darauf beruht, Kohlenwasserstoffe zu diesem Zwecke in Anwendung zu ziehen, wobei der Eintritt durch doppelten Austausch erfolgt. Z. B.:

$$Ͼ_6H_5Br + Ͼ_2H_5Br + 2\,Na = Ͼ_8H_{10} + 2\,NaBr$$

Monobrom-benzol, Bromäthyl, Natrium, Aethyl-benzol

$$Ͼ_4H_7Na\Theta_2 + Ͼ_2H_5J = Ͼ_6H_{12}\Theta_2 + NaJ$$

Natriumessigäther, Jodäthyl, Buttersäureäther

Nomenclatur und Classification der organischen Verbindungen.

Leidet schon die Nomenclatur der anorganischen Verbindungen an Principien- und Geschmacklosigkeit und ist sie oft geradezu verwirrend, so gilt dies wo möglich in noch höherem Grade von der organischen Chemie. Hier herrscht in der Nomenclatur vollkommene Anarchie und die Namen sind oft rein willkürlich, beinahe immer aber in hohem Grade barbarisch gewählt.

Gewisse generische Bezeichnungen, die das allgemeine Uebereinkommen festgestellt hat, sind von einem Körper, der das Vorbild einer Reihe anderer ist, entlehnt und müssen, da sie sich auf ganze wichtige Gruppen organischer Verbindungen beziehen, erläutert und in ihrer allgemeinen Bedeutung stets festgehalten werden. Die wichtigeren derartigen generischen Bezeichnungen für natürliche Gruppen organischer Verbindungen sind folgende:

Radicale.

Radicale

Ihr Begriff und ihre Zusammensetzung wurde bereits festgestellt (vergl. S. 10). Man unterscheidet ein-, zwei- und dreiatomige Radicale, je nachdem sie 1, 2 oder 3 Atomen H äquivalent sind, d. h. 1, 2 oder 3 Atome H substituiren können. Man unterscheidet ferner Säureradicale, Alkoholradicale, metallhaltige Radicale u. s. w. Sie bilden vielfach homologe Reihen.

Im freien Zustande scheinen sie als ungesättigte Moleküle nicht darstellbar zu sein.

Organische Säuren.

Organische Säuren.

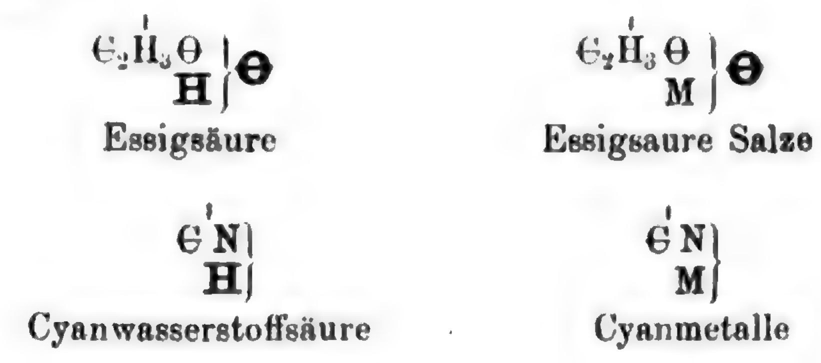
Man versteht darunter organische, theils durch den Lebensprocess der Pflanzen und Thiere, theils künstlich erzeugte Verbindungen, denen die Charaktere der Säuren, wie wir selbe im ersten Bande dieses Werkes

Digitized by Google

festgestellt haben, zukommen. So wie bei den anorganischen Säuren unterscheidet man auch bei den organischen zwischen ein- und mehrbasischen Säuren.

Einbasische Säuren. Einbasische organische Säuren sind solche, die nur 1 Atom durch Metalle und metallähnliche Körper auf dem Wege der Salzbildung vertretbaren Wasserstoffs enthalten. Nach der Typentheorie leiten sich die einbasischen Säuren von dem Typus Wasser oder Wasserstoff primäre Form ab, indem in diesen Säuren 1 Atom H des Typus durch ein einatomiges Säureradical oder ein Haloidradical substituirt ist. In den Salzen ist das zweite Atom H des Typus durch 1 Atom eines einwerthigen Metalls vertreten.

Beispiele:



Mehrbasische Säuren. Mehrbasische organische Säuren sind solche, die mehr wie 1 At. durch Metalle und metallähnliche Körper auf dem Wege der Salzbildung vertretbaren Wasserstoffs enthalten. — Nach der Typentheorie leiten sich die mehrbasischen Säuren von dem Typus Wasser: multiple Form ab, indem in den zweibasischen Säuren 2 At. H des Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ durch ein zweiatomiges, in den dreibasischen Säuren 3 At. H des Typus $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$ durch ein dreiatomiges, in den vierbasischen Säuren 4 At. H des Typus $\left.\begin{matrix}H_4\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$ durch ein vieratomiges Säureradical vertreten sind. Die zweibasischen Säuren enthalten zwei Atome durch Metalle vertretbaren H, die dreibasischen 3 Atome H, welche durch Metalle vertreten werden können. Die zweibasischen Säuren bilden zwei Classen von Salzen: neutrale und saure, — die dreibasischen drei Reihen von Salzen: neutrale, saure erster und saure zweiter Ordnung.

Beispiele:

Zweibasische Säuren.

$\left.\begin{matrix}C_4H_4\Theta_2''\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}C_4H_4\Theta_2''\\M_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}C_4H_4\Theta_2''\\MH\end{matrix}\right\}\Theta_2$
Bernsteinsäure	Neutrales Salz	Saures Salz

Digitized by Google

Dreibasische Säuren.

$\left.\begin{array}{r}C_6\overset{III}{H_5}\Theta_4\\ \mathbf{H}_3\end{array}\right\}\mathbf{\Theta}_3$ $\left.\begin{array}{r}C_6\overset{III}{H_5}\Theta_4\\ M_3\end{array}\right\}\mathbf{\Theta}_3$ $\left.\begin{array}{r}C_6\overset{III}{H_5}\Theta_4\\ M_2\mathbf{H}_2\end{array}\right\}\mathbf{\Theta}_3$ $\left.\begin{array}{r}C_6\overset{III}{H_5}\Theta_4\\ M\mathbf{H}_2\end{array}\right\}\mathbf{\Theta}_3$

Citronensäure   Neutrales Salz   Saure Salze

Unterschied zwischen Basicität und Atomigkeit der Säuren.

In neuerer Zeit macht man vielfach einen Unterschied zwischen Basicität und Atomigkeit der Säuren. Man nimmt nämlich an, dass eine Säure mehratomig und doch nur einbasisch sein, d. h. dass sie mehrere Atome typischen Wasserstoffs enthalten könne, von welchen aber nur ein Theil durch Metalle leicht vertretbar ist, während durch organische Radicale auch die übrigen typischen Wasserstoffatome ersetzt werden können. Mehratomige Säuren sind daher immer solche, welche sich nach der Ausdrucksweise der Typentheorie vom Typus Wasser multiple Form: $\left.\begin{array}{r}H_2\\ H_2\end{array}\right\}\Theta_2$, $\left.\begin{array}{r}H_3\\ H_3\end{array}\right\}\Theta_3$, $\left.\begin{array}{r}H_4\\ H_4\end{array}\right\}\Theta_4$ u. s. w., ableiten, allein die typischen Wasserstoffatome sind in solchen mehratomigen Säuren nicht gleichwerthig, d. h. sie lassen sich nicht alle gleich leicht durch Metalle ersetzen.

In diesem Sinne unterscheidet man: 1. Zweiatomige einbasische Säuren, 2. Dreiatomige einbasische Säuren, 3. Vieratomige einbasische Säuren.

Sodann:

1. Zweiatomige zweibasische Säuren, 2. Dreiatomige zweibasische Säuren, 3. Dreiatomige dreibasische Säuren, 4. Vieratomige zweibasische Säuren, 5. Vieratomige dreibasische Säuren.

So ist z. B. nach dieser Theorie die Milchsäure: $C_3H_6\Theta_3$, eine zweiatomige aber einbasische Säure. Sie leitet sich vom Typus Wasser secundäre Form derart ab, dass in dem Typus 2 At. H. durch das zweiatomige Radical Lactyl $C_3\overset{II}{H_4}\Theta$ ersetzt sind; aber von den beiden typischen disponibeln H-Atomen der Milchsäure kann nur das eine Atom durch Metalle mit Leichtigkeit vertreten werden, das andere aber nicht. Dieses letztere kann aber durch organische Alkohol- oder durch Säureradicale leicht vertreten werden. Wir wollen dies in der beistehenden typischen Formel dadurch versinnlichen, dass wir von den beiden typischen H-Atomen nur dasjenige **fett** drucken, welches durch Metalle ersetzt werden kann und das andere oberhalb des Radicals setzen:

$$\left.\begin{array}{c}H\\ C_3\overset{II}{H_4}\Theta\\ \mathbf{H}\end{array}\right\}\mathbf{\Theta}_2$$

Ein Beispiel einer dreiatomigen einbasischen Säure ist die Glycerinsäure:

$$\left.\begin{array}{c}H_2\\ C_3\overset{III}{H_3}\Theta\\ \mathbf{H}\end{array}\right\}\mathbf{\Theta}_3$$

Eine zweiatomige zweibasische Säure ist die Oxalsäure. Es sind in ihr beide typischen Wasserstoffatome mit gleicher Leichtigkeit gegen Metalle auszuwechseln, was wir auch durch ihre Formel ausdrücken:

$$\left.\begin{array}{r}\overset{II}{C_2\Theta_2}\\ \mathbf{H}_2\end{array}\right\}\mathbf{\Theta}_2$$

Eine dreiatomige aber nur zweibasische Säure dagegen wäre die Aepfelsäure. Sie leitet sich nach dieser Theorie und typisch vom Typus

Digitized by Google

Wasser tertiäre Form ab, durch Vertretung von 3 At. H des Typus durch das dreiatomige Radical Malyl: $\mathrm{C_4\overset{III}{H_3}\Theta_2}$; von den drei übrig bleibenden typischen Wasserstoffatomen sind aber nur zwei durch Metalle leicht zu vertreten, was wir in nachstehender Weise ausdrücken:

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{H} \\ \mathrm{C_4\overset{III}{H_3}\Theta_2} \\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{\Theta_3}$$

Vieratomig aber nur zweibasisch wäre die Weinsäure, deren Formel dieser Anschauung entsprechend folgendermaassen geschrieben werden müsste:

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{H_2} \\ \mathrm{C_4\overset{IV}{H_2}\Theta_2} \\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{\Theta_4} \qquad \text{u. s. w.}$$

Als vieratomig aber dreibasisch kann endlich die Citronensäure betrachtet werden. Geht man von dieser Betrachtungsweise aus, so verwandelt sich das dreiatomige Radical: $\mathrm{C_6\overset{III}{H_5}\Theta_4}$, derselben in das vieratomige $\mathrm{C_6\overset{IV}{H_4}\Theta_3}$ und ihre Formel wird dann geschrieben:

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{H} \\ \mathrm{C_6\overset{IV}{H_4}\Theta_3} \\ \mathrm{H_3}\end{matrix}\right\}\mathrm{\Theta_4}$$

Diese Theorie stützt sich auf gewichtige Thatsachen, namentlich aber darauf, dass es in der That Säuren giebt, bei welchen der ausserhalb des Radicals befindliche Wasserstoff eine verschiedene Stellung einnimmt. Ein Theil desselben kann nämlich leicht durch Metalle ersetzt werden, der andere aber nur schwierig durch Metalle, häufig leicht aber durch andere organische Radicale, durch Methyl, durch organische Säureradicale etc. Dieser Wasserstoff verhält sich ganz ähnlich dem typischen Wasserstoff der Alkohole, der auch leicht durch Alkohol- und organische Säureradicale, aber nur schwierig durch Metalle ersetzt werden kann. Ueberdies ist das übrige Verhalten derartiger Säuren das mehrbasischer Säuren, so dass es nach allen ihren Umsetzungen nicht wohl angeht, sie auf andere als multiple Formen des Wassertypus zu beziehen. Wir werden im speciellen Theile näher auf diese Verhältnisse eingehen, wobei es sich zeigen wird, dass die Lehre von der chemischen Structur, in ihrer Anwendung auf derartige Fälle sich sehr nützlich und aufklärend erweisen kann.

Die stärkeren zweibasischen Säuren enthalten mindestens 4 At. Sauerstoff, die dreibasischen wenigstens 6 At., während die einbasischen meist nur 2 At. Sauerstoff enthalten. Säuren mit 3 At. Sauerstoff sind gewöhnlich zweiatomig aber einbasisch.

Anhydride.

Anhydride. Sie sind den Anhydriden der anorganischen Säuren: dem Schwefelsäure-, Salpetersäure-, Phosphorsäureanhydrid vollkommen analog. Einige erhält man durch Erhitzen der entsprechenden Säurehydrate, andere durch doppelte Umsetzung. Nur mehrbasische organische Säuren gehen durch blosses Erhitzen in Anhydride über. Es sind neutrale, theils feste, theils flüssige Verbindungen, die an feuchter Luft unter Wasseraufnahme, langsam oder rasch in die entsprechenden Säurehydrate übergehen. In Wasser sind sie meist unlöslich, löslich aber in Alkohol. Ihre alkoholischen Lösungen reagiren nicht sauer.

Digitized by Google

Die Anhydride können vom Gesichtspunkte ihrer chemischen Constitution als Säuren betrachtet werden, deren **typischer** Wasserstoff durch dasselbe Säureradical, welches sie bereits enthalten, oder durch ein anderes Säureradical (gemischte Anhydride) vertreten ist. Das Essigsäureanhydrid z. B. ist:

$$\left.\begin{matrix}C_2\overset{\prime}{H}_3O\\C_2\overset{\prime}{H}_3O\end{matrix}\right\}\mathbf{O} = C_4H_6O_3$$

Wenn die Anhydride einbasischer Säuren unter Wasseraufnahme wieder in Säurehydrate übergehen, so findet eine doppelte Umsetzung statt; z. B.:

$$\underset{\text{Essigsäureanhydrid}}{\left.\begin{matrix}C_2\overset{\prime}{H}_3O\\C_2\overset{\prime}{H}_3O\end{matrix}\right\}\mathbf{O}} + \left.\begin{matrix}\mathbf{H}\\\mathbf{H}\end{matrix}\right\}\mathbf{O} = \underset{\text{Essigsäure}}{\left.\begin{matrix}C_2\overset{\prime}{H}_3O\\\mathbf{H}\end{matrix}\right\}\mathbf{O}} + \underset{\text{Essigsäure}}{\left.\begin{matrix}C_2\overset{\prime}{H}_3O\\\mathbf{H}\end{matrix}\right\}\mathbf{O}}$$

Gemischte Anhydride zerfallen durch Wasser in zwei Säurehydrate. So giebt Benzoëessigsäureanhydrid und Wasser, Benzoësäure u. Essigsäure:

$$\underset{\text{Benzoëessigsäure-anhydrid}}{\left.\begin{matrix}C_7\overset{\prime}{H}_5O\\C_2\overset{\prime}{H}_3O\end{matrix}\right\}\mathbf{O}} + \left.\begin{matrix}\mathbf{H}\\\mathbf{H}\end{matrix}\right\}\mathbf{O} = \underset{\text{Benzoësäure}}{\left.\begin{matrix}C_7\overset{\prime}{H}_5O\\\mathbf{H}\end{matrix}\right\}\mathbf{O}} + \underset{\text{Essigsäure}}{\left.\begin{matrix}C_2\overset{\prime}{H}_3O\\\mathbf{H}\end{matrix}\right\}\mathbf{O}}$$

Die gewöhnlichste Bildungsweise der Anhydride einbasischer Säuren ist die durch Einwirkung der Chloride der betreffenden Säureradicale auf ein Salz der Säure oder bei gemischten Anhydriden einer anderen organischen Säure (vgl. S. 33).

Die **Anhydride zweibasischer Säuren** leiten sich nach der Typentheorie ebenfalls vom Typus $\left.\begin{matrix}\mathbf{H}\\\mathbf{H}\end{matrix}\right\}\mathbf{O}$ in der Art ab, dass in diesen Anhydriden beide Atome H durch **ein zweiatomiges** Säureradical vertreten sind. Die **wasserfreie Bernsteinsäure** z. B. wird nach dieser Ansicht geschrieben:

$$C_4\overset{\prime\prime}{H}_4O_2\}\mathbf{O}$$

Die Anhydride der zweibasischen Säuren erhält man gewöhnlich durch Erhitzen der Säurehydrate, oder durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf die letzteren.

Anhydride dreibasischer Säuren sind nicht bekannt.

Organische Basen.

Man versteht unter dieser Bezeichnung organische, theils natürlich vorkommende, theils künstlich darstellbare Verbindungen, die in ihrem chemischen Verhalten den anorganischen Salzbasen: den Alkalien und basischen Metalloxyden, eben so analog sind, wie die organischen Säuren den anorganischen. Die grösste Uebereinstimmung zeigen sie mit dem Organische Basen.

Ammoniak, dem sie auch meist in der Beziehung gleichen, dass sie sich mit den Säurehydraten ohne Austritt des Hydratwassers der letzteren zu wohlcharakterisirten Salzen vereinigen. Viele davon reagiren deutlich alkalisch, d. h. bräunen Curcuma und bläuen geröthetes Lackmus und geben mit Platinchlorid gelbe, dem Platinsalmiak sehr ähnliche Doppelverbindungen. Die stärkeren darunter vermögen die stärksten Säuren zu neutralisiren. Sie sind flüssig, gasförmig oder fest, flüchtig oder nichtflüchtig, in Wasser meist schwer löslich, löslicher dagegen in Alkohol. Ihre Lösungen werden durch Gerbstoff, Quecksilberchlorid, Platinchlorid und Jodquecksilber-Jodkalium gefällt. Sie kommen als Bestandtheile von Pflanzen und Thieren vor. Die im Pflanzenreiche natürlich vorkommenden heissen **Alkaloide** im engeren Sinne. Sie bestehen aus C, H, N oder C, H, N, O, sind demnach stickstoffhaltig. Sie schmecken meist sehr bitter und sind sehr wirksame Arzneistoffe und Gifte (Strychnin, Morphin, Chinin u. s. w.). Die natürlich vorkommenden organischen Basen wirken circularpolarisirend, eine Eigenschaft, die den künstlich erzeugten abgeht.

Phosphor-, Arsen-, Antimonbasen.

Auf künstlichem Wege sind organische Basen darstellbar, in welchen kein Stickstoff enthalten, sondern in welchen der Stickstoff vertreten ist durch ihm chemisch ähnliche Elemente, durch **Phosphor**, **Arsen**, **Antimon** (Phosphor-, Arsen-, Antimonbasen). Der basische Charakter ist in diesen letztgenannten Verbindungen meist ebenso ausgesprochen, wie bei den Stickstoffbasen, was ein wichtiger Beleg für die chemisch-analoge Natur der Elemente der sogenannten Stickstoffgruppe ist.

Wir werden hier nur auf die Stickstoffbasen näher eingehen und uns eine Behandlung der übrigen auf den speciellen Theil vorbehalten.

Die Radicaltheorie hat, obgleich sie die nahe Beziehung der organischen Basen zum Ammoniak bereits constatirte, eine allgemein gültige Theorie über ihre Constitution nicht aufgestellt.

Die Typentheorie leitet alle organischen Basen entweder vom Typus **Ammoniak**: einfache oder multiple Form, oder vom Typus **Ammoniumoxydhydrat** (**gemischter Typus Ammoniak-Wasser**) ab.

In diesem Sinne unterscheidet man:

1. Monaminbasen. — 2. Polyaminbasen. — 3. Ammoniumbasen.

Monaminbasen.

Monaminbasen oder **Monamine** leiten sich vom Typus Ammoniak: **primäre Form**, ab, durch Vertretung des Wasserstoffs desselben durch sauerstofffreie organische Radicale. Man theilt die Monamine ein in

1. Amidbasen. — 2. Imidbasen. — 3. Nitrilbasen.

Amidbasen.

Amidbasen sind Ammoniak $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch ein sogenanntes Alkoholradical (sauerstofffreie aus C und H bestehende Radicale) vertreten ist; z. B.:

$$\Theta_2H_7N = \left.\begin{array}{r}\Theta_2\overset{I}{H}_5\\ \mathbf{H}\\ \mathbf{H}\end{array}\right\}\mathbf{N}$$

Aethylamin

Imidbasen sind Ammoniak, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch zwei einatomige oder ein zweiatomiges Radical vertreten sind; Imidbasen.

z. B.:

$$\left.\begin{array}{r}\Theta_2\overset{I}{H}_5\\ \Theta_2\overset{I}{H}_5\\ \mathbf{H}\end{array}\right\}\mathbf{N} \qquad \left.\begin{array}{r}\Theta_2\overset{I}{H}_5\\ \Theta\,\overset{I}{H}_3\\ \mathbf{H}\end{array}\right\}\mathbf{N} \qquad \left.\begin{array}{r}\Theta_5\overset{II}{H}_{10}\\ \mathbf{H}\end{array}\right\}\mathbf{N}$$

Diäthylamin Aethylmethylamin Piperidin

Nitrilbasen sind Ammoniak, in welchem alle 3 Atome Wasserstoff durch drei einatomige oder durch ein dreiatomiges Radical vertreten sind; z. B.: Nitrilbasen.

$$\left.\begin{array}{r}\Theta\overset{I}{H}_3\\ \Theta\overset{I}{H}_3\\ \Theta\overset{I}{H}_3\end{array}\right\}\mathbf{N} \qquad \left.\begin{array}{r}\Theta\,\overset{I}{H}_3\\ \Theta_2\overset{I}{H}_5\\ \Theta_6\overset{I}{H}_5\end{array}\right\}\mathbf{N} \qquad \Theta_6\overset{III}{H}_7\}\mathbf{N}$$

Trimethylamin Methyläthylphenylamin Picolin

Polyaminbasen oder Polyamine leiten sich vom Typus Ammoniak: multiple Form $\left.\begin{array}{r}\mathbf{H}_2\\ \mathbf{H}_2\\ \mathbf{H}_2\end{array}\right\}\mathbf{N}_2$, $\left.\begin{array}{r}\mathbf{H}_3\\ \mathbf{H}_3\\ \mathbf{H}_3\end{array}\right\}\mathbf{N}_3$, $\left.\begin{array}{r}\mathbf{H}_4\\ \mathbf{H}_4\\ \mathbf{H}_4\end{array}\right\}\mathbf{N}_4$ ab, und man unterscheidet demgemäss: Diamine, Triamine, Tetramine etc. Polyaminbasen.

Diaminbasen leiten sich vom Typus $\left.\begin{array}{r}\mathbf{H}_2\\ \mathbf{H}_2\\ \mathbf{H}_2\end{array}\right\}\mathbf{N}_2$ in der Art ab, dass in diesem Typus der Wasserstoff ganz oder zum Theil durch zweiatomige oder auch wohl einatomige Alkoholradicale vertreten ist. Auch dreiatomige Radicale können in den Diaminen enthalten sein. Man unterscheidet primäre, secundäre und tertiäre Diamine, welche den Amid-, Imid- und Nitrilbasen der Monamine entsprechen. Diamine.

Beispiele von derartigen Diaminen sind nachstehende:

$$\left.\begin{array}{r}\Theta_2\overset{II}{\mathbf{H}}_4\\ \mathbf{H}_2\\ \mathbf{H}_2\end{array}\right\}\mathbf{N}_2 \qquad \left.\begin{array}{r}\Theta_2\overset{II}{H}_4\\ \Theta_2\overset{II}{H}_2\\ \mathbf{H}_2\end{array}\right\}\mathbf{N}_2 \qquad \left.\begin{array}{r}\Theta_2\overset{II}{H}_4\\ \Theta_4\overset{II}{H}_4\\ \Theta_6\overset{I}{H}_5\\ \mathbf{H}\end{array}\right\}\mathbf{N}_2$$

Aethylendiamin (primäres Diamin) Diäthylendiamin (secundäres Diamin) Diäthylenphenyldiamin (tertiäres Diamin)

$$\left.\begin{array}{r}\Theta_2\overset{III}{H}_3\\ \mathbf{H}_3\end{array}\right\}\mathbf{N}_2 \qquad \left.\begin{array}{r}\Theta_5\overset{III}{H}_7\\ \Theta_5\overset{III}{H}_7\end{array}\right\}\mathbf{N}_2$$

Vinyldiamin Nicotin

Digitized by Google

Triamine u. Tetramine.

Triaminbasen leiten sich vom Typus $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$ durch Eintritt dreiatomiger oder auch zweiatomiger Radicale an die Stelle des Wasserstoffs ab. Sie lassen sich ähnlich unterabtheilen wie die Diamine, sind jedoch sehr unvollkommen gekannt. Noch mehr gilt dies von den **Tetraminen**.

Beispiele von Triaminbasen sind nachstehende:

$$\left.\begin{matrix}(\overset{''}{C_2H_4})_2\\H_5\end{matrix}\right\}N_3 \qquad \left.\begin{matrix}(\overset{''}{C_2H_4})_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$$

Diäthylentriamin — Triäthylentriamin

Ammoniumbasen.

Ammoniumbasen sind nach der Typentheorie organische Basen, die sich vom Typus **Ammoniak-Wasser** durch Substitution des Wasserstoffs des Ammoniums, oder durch Substitution der 3 Atome H des Ammoniaks und eines Atoms Wasserstoff des Wassers durch Alkoholradicale ableiten; z. B.:

Typus

$$N\left.\begin{matrix}H_4\\H\end{matrix}\right\}\Theta \qquad N\left.\begin{matrix}(\overset{'}{C_2H_5})_4\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Tetrāthyliumoxydhydrat

oder

Typus

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}\overset{'}{C_2H_5}\\\overset{'}{C_2H_5}\\\overset{'}{C_2H_5}\end{matrix}\right\}N$$

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix}\overset{'}{C_2H_5}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Ein- und mehrsäurige organische Basen.

So wie es **ein- und mehrbasische** Säuren giebt, so giebt es auch **ein- und mehrsäurige** organische Basen.

Die Monamine sind einsäurige Basen, sie vereinigen sich mit 1 Molekül Säure (Sauerstoff- und Wasserstoffsäure) ohne Abscheidung oder Bildung von Wasser, auch hierin dem Ammoniak selbst völlig analog, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}\overset{'}{C_2H_5}\\H\\H\end{matrix}\right\}N, HCl \qquad \left.\begin{matrix}\overset{'}{C_2H_5}\\H\\H\end{matrix}\right\}N, HN\Theta_3$$

Salzsaures Aethylamin — Salpetersaures Aethylamin

Die **Diamine** sind in der Regel **zweisäurig**, d. h. sie verbinden sich mit 2 Mol. Säure ohne Abscheidung von Wasser. Doch giebt es auch **einsäurige** Diamine.

Die **Triamine** sind zum Theil **dreisäurig**, zum Theil **zwei- und einsäurig**.

So wie man demnach zwischen mehratomigen und mehrbasischen Säuren einen Unterschied macht, so muss man auch zwischen mehratomigen und mehrsäurigen Basen unterscheiden.

Die Ammoniumbasen vereinigen sich in der Regel mit 1 Atom Chlor, Brom oder Jod unter Abscheidung von 1 Mol. Wasser; z. B.:

$$\begin{array}{c}\left.\begin{array}{l} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array}\right\} N \\ \left.\begin{array}{l} C_2H_5 \\ H \end{array}\right\} O \end{array} + \left.\begin{array}{l} H \\ Cl \end{array}\right\} = \left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\} O + \begin{array}{c}\left.\begin{array}{l} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array}\right\} N \\ \left.\begin{array}{l} C_2H_5 \\ Cl \end{array}\right\} \end{array}$$

Teträthyliumoxydhydrat Teträthyliumchlorür

Organische Basen bezeichnet man gewöhnlich durch die Endsylbe **in**, z. B. Morphin, Strychnin, Chinin, Kreatinin u. s. w.; es sind aber nicht alle organischen Verbindungen Basen, deren Namen auf **in** ausgehen.

Die wichtigeren Bildungsweisen organischer Basen sind folgende:

1. Vereinigung von Ammoniak mit organischen indifferenten Verbindungen.

So geht ätherisches Senföl: C_4H_5NS; bei der Behandlung mit Ammoniak direct in die Base Thiosinnamin über:

$$C_4H_5NS + NH_3 = C_4H_8N_2S = \text{Thiosinnamin.}$$

2. Substitution von 1 oder aller H Atome im Ammoniak durch organische Radicale.

Für diese Bildungsweise sind auf den vorstehenden Seiten Beispiele genug gegeben, vergl. S. 78, 79, 80.

3. Erhitzen gewisser organischer stickstoffhaltiger Verbindungen mit kaustischem Kali, wobei sie ohne Aenderung der Zusammensetzung in organische Basen übergehen.

So geht das Furfuramid, $C_{15}H_{12}N_2O_3$, beim Kochen mit Kali in die isomere Base Furfurin über.

4. Erhitzen stickstoffhaltiger organischer Verbindungen für sich, oder mit Säuren, oder trockene Destillation derselben.

So sind im Steinkohlentheer zahlreiche flüchtige organische Basen enthalten: Anilin, Picolin u. a. m.

5. Behandlung gewisser Nitroverbindungen mit reducirenden Agentien.

Nitrobenzol mit Schwefelwasserstoff, oder überhaupt mit reducirenden Agentien behandelt, liefert die starke Base Anilin, indem der Stickstoff im Moleküle des Nitrobenzols verbleibt, 2 H eintreten, der Sauerstoff des Nitroyls: NO_2, aber in der Form von Wasser austritt:

$$\underset{\text{Nitrobenzol}}{C_6H_5NO_2} + 6H = \underset{\text{Anilin}}{C_6H_7N} + 2H_2O$$

6. Behandlung der Nitrile mit Wasserstoff in *statu nascendi*.

Eine in neuerer Zeit sehr verallgemeinerte Methode; so giebt Blausäure (Formonitril), mit Wasserstoff in *statu nascendi* behandelt, Methylamin, Cyanmethyl giebt Aethylamin u. s. w.:

$$\mathrm{CHN + 4H = CH_5N}; \quad \mathrm{C_2H_3N + 4H = C_2H_7N}$$

Formonitril (Blausäure) — Methylamin — Acetonitril (Cyanmethyl) — Aethylamin

Alkohole.

Alkohole.

Diese Bezeichnung umfasst eine grosse Classe organischer Verbindungen, die zum Theil zu den beststudirten der organischen Chemie gehören. Sie führen ihren generellen Namen von dem Hauptrepräsentanten der Classe: dem Weingeist, der aus den älteren Perioden der Chemie den etymologisch kaum zu deutenden Namen „Alkohol“ überkommen hat. Es sind meist flüssige und flüchtige, zuweilen brennbare und berauschend wirkende Körper, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen und in ihrem Verhalten gegen gleiche zersetzende Agentien vollkommene Analogie zeigen; gegen Pflanzenpapiere verhalten sie sich vollkommen neutral.

Ein- und mehratomige Alkohole.

So wie man ein- und mehratomige Säuren unterscheidet, so unterscheidet man auch ein- und mehratomige Alkohole. Am Genauesten studirt sind die einatomigen Alkohole. Wir werden daher auch zunächst nur diese näher betrachten und auf die mehratomigen Alkohole erst im speciellen Theile näher eingehen.

Alle einatomigen Alkohole enthalten einatomige, aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende Radicale: Alkoholradicale und liefern eine grosse Anzahl von Derivaten, in welchen diese Radicale noch unversehrt enthalten sind. Es lassen sich diese Radicale nämlich in die Moleküle des Schwefelwasserstoffs, des Ammoniaks, der organischen und anorganischen Säuren etc. an die Stelle von H einführen.

Alle Alkohole verwandeln sich bei der Behandlung mit Schwefelsäure und anderen ähnlich wirkenden Agentien in sogenannte Aether (vergl. unten), Aethersäuren und zusammengesetzte Aether (vergl. unten), Verbindungen, welche alle noch das unversehrte Alkoholradical enthalten.

Alle einatomigen Alkohole gehen unter der Einwirkung oxydirender Agentien, unter Verlust von 2 Atomen H in eigenthümliche Substanzen: sogenannte Aldehyde und durch weiteren Eintritt von 1 Atom Θ in eigenthümliche Säuren über. Weder die Aldehyde noch die Säuren enthalten die unversehrten Alkoholradicale mehr. Sie enthalten sauerstoffhaltige, durch die Oxydation entstandene Säureradicale. Die Constitution der einatomigen Alkohole wird von den verschiedenen Theorien übereinstimmend aufgefasst. Die Radicaltheorie nennt sie die Oxydhydrate der Alkoholradicale und vergleicht sie mit den Oxydhydraten der Metalle, die Typentheorie leitet sie von 1 Molekül Wasser und zwar durch Vertretung von 1 Atom H durch das Alkoholradical ab, während die Theorie der chemischen Structur darin die mit 1 Verwandschaftseinheit des Sauerstoffs an den Kohlenstoffkern gebundene Hydroxylgruppe annimmt. Z. B.:

Digitized by Google

Aethylalkohol:

Nach der Radicaltheorie	Typentheorie	Structurformel
$(C_4H_5)O, HO$	$\left.\begin{matrix} C_2\overset{I}{H_5} \\ H \end{matrix}\right\} \Theta$	$\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2\Theta H \end{matrix}\right.$

Die **mehratomigen** Alkohole leitet die Typentheorie von den multiplen Wassertypen ab, die neuere Theorie nimmt darin die Hydroxylgruppe mehrmals an. Z. B.:

Zweiatomiger Alkohol: Aethylenalkohol:

$$\left.\begin{matrix} C_2\overset{II}{H_4} \\ H_2 \end{matrix}\right\} \Theta_2 \quad C_2H_4\{(\Theta H)_2 = \left\{\begin{matrix} CH_2\Theta H \\ CH_2\Theta H \end{matrix}\right.$$

Dreiatomiger Alkohol: Glycerin:

$$\left.\begin{matrix} C_3\overset{III}{H_5} \\ H_3 \end{matrix}\right\} \Theta_3 \qquad C_3H_5(\Theta H)_3$$

Einige von den Alkoholen sind Gährungsproducte, andere aber finden sich als Bestandtheile von pflanzlichen und thierischen Organismen, wieder andere sind Kunstproducte. Auf ihre Bildungsweisen kommen wir im speciellen Theile zu sprechen.

Aether.

Unter diesem Namen versteht man zunächst eine Reihe, zum Theil sehr flüchtiger und leicht entzündlicher organischer Verbindungen, welche die Radicaltheorie als die Oxyde der einatomigen Alkoholradicale betrachtet. Aether.

Die Typentheorie betrachtet und damit sind ihre Bildungsweisen und Volumverhältnisse im Einklange, die Aether einfach als Alkohole, deren typischer Wasserstoff durch dasselbe Radical, welches sie bereits enthalten, ersetzt ist.

Aethyläther z. B. ist

$$\left.\begin{matrix} C_2\overset{I}{H_5} \\ C_2\overset{I}{H_5} \end{matrix}\right\} \Theta$$

Ueber die Bildung der Aether aus den Alkoholen und über die Bildung der gemischten Aether wird im speciellen Theile ausführlich gehandelt werden.

Gemischte Aether sind Aether mit zwei verschiedenen Alkoholradicalen, oder es sind Alkohole, deren typischer Wasserstoff durch ein anderes Alkoholradical als dasjenige welches sie bereits enthalten, ersetzt ist. Z. B.: Gemischte Aether.

Digitized by Google

$$\left.\begin{matrix} C\,H_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}\Theta \qquad\qquad \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\}\Theta$$

Methyläthyläther — Aethylamyläther

Auch nach den neueren Theorien finden die Aether eine ähnliche Auffassung. Die zwei freien Verwandtschaftseinheiten zweier einatomiger Alkoholradicale werden durch ein zweiwerthiges Θ-Atom gesättigt und dadurch beide Alkoholradicale zu einem gesättigten Molekül verankert. Z. B.:

$$\left\{\begin{matrix} C\,H_3 \\ | \\ \Theta \\ | \\ C\,H_3 \end{matrix}\right.$$

Methyläther

Zusammengesetzte Aether.

Zusammengesetzte Aether.

Man versteht darunter meist flüssige, flüchtige und durch charakteristische, zuweilen sehr liebliche Gerüche ausgezeichnete organische Verbindungen, über deren Constitution im Allgemeinen kein Zweifel bestehen kann. Es sind Salze, theils anorganischer theils organischer Säuren, welche an Stelle der Metalle Alkoholradicale enthalten.

Dieses Verhältniss drückt die Typentheorie aus, indem sie die zusammengesetzten Aether von dem einfachen oder multiplen Wassermolekül gerade so wie die Säuren selbst ableitet; z. B.:

$$\left.\begin{matrix} N\Theta_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_3\Theta \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix} S\Theta_2 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\}\Theta_2$$

Salpetersäure-Aethyläther — Essigsäure-Aethyläther — Schwefelsäure-Aethyläther

$$\left.\begin{matrix} C_4H_4\Theta_2 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\}\Theta_2 \qquad \left.\begin{matrix} P\Theta \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix}\right\}\Theta_3 \qquad \left.\begin{matrix} C_3N_3 \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix}\right\}\Theta_3$$

Bernsteinsäure-Aethyläther — Phosphorsäure-Aethyläther — Cyanursäure-Aethyläther

die Radicaltheorie, indem sie die zusammengesetzten Aether als Säuren betrachtet, in welchen der Wasserstoff des Hydratwassers durch Alkoholradicale ersetzt ist, die neuere Theorie, indem man den Wasserstoff der Hydroxylgruppe sich durch Alkoholradicale ersetzt denkt.

Die Umsetzungen der zusammengesetzten Aether sind denen der Salze vielfach analog. Mit den Hydraten der Alkalien behandelt gehen sie in ein Alkalisalz der betreffenden Säure und in einen Alkohol über:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3\Theta \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix} C_2H_3\Theta \\ K \end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\}\Theta$$

Essigäther — Kalihydrat — Essigsaures Kali — Alkohol

Ueber die Bildungsweisen der zusammengesetzten Aether wird im speciellen Theile gehandelt werden.

Haloidäther.

Haloidäther.

Sie stehen zu den Haloidsalzen in ebenso naher Beziehung, wie die zusammengesetzten Aether zu den sogenannten Sauerstoffsalzen. Es sind die Verbindungen der Salzbildner: Cl, Br, J, mit den Alkoholradicalen. Nach der Typentheorie Salzsäure, Brom-Jodwasserstoff, in welchen H durch Alkoholradicale vertreten ist; z. B.:

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{Cl} \\ \Theta\mathrm{H_3}\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}\mathrm{Br} \\ \Theta_2\mathrm{H_5}\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}\mathrm{J} \\ \Theta_5\mathrm{H_{11}}\end{matrix}\right\}$$

Chlormethyl Bromäthyl Jodamyl

Nach der Structurtheorie sind es gesättigte Moleküle, welche dadurch entstehen, dass die freien Verwandschaftseinheiten des Kerns durch Cl, Br und J gesättigt werden:

$$\Theta\left\{\begin{matrix}\mathrm{H_3} \\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right. \qquad \left\{\begin{matrix}\Theta\mathrm{H_3} \\ \Theta\mathrm{H_2\,Br}\end{matrix}\right. \qquad \left\{\begin{matrix}\Theta\mathrm{H_3} \\ \Theta\mathrm{H_2\,J}\end{matrix}\right.$$

Chlormethyl Bromäthyl Jodäthyl

Ihr allgemeines Verhalten ist das der zusammengesetzten Aether und es giebt sich auch hierin die Analogie mit den Haloidsalzen zu erkennen, deren Verhalten ja auch dem der Sauerstoffsalze vielfach sehr ähnlich ist. Durch wässerige Alkalien zerfallen sie in Haloidmetall und Alkohol; z. B.:

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2\mathrm{H_5} \\ \mathrm{Br}\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\mathrm{K} \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\mathrm{K} \\ \mathrm{Br}\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\Theta_2\mathrm{H_5} \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta$$

Aethersäuren.

Man versteht darunter Verbindungen, welche den sauren Salzen ebenso analog sind, wie die zusammengesetzten Aether den neutralen Salzen. In der That entsprechen sie in ihrer Zusammensetzung vollkommen den sauren Salzen der mehrbasischen Säuren und werden ebensowohl von der Radical- als wie auch von der Typentheorie als saure Salze aufgefasst. Aethersäuren.

Man muss sie als saure Salze mehrbasischer, anorganischer, wie organischer Säuren betrachten, in welchen die Metalle durch Alkoholradicale ersetzt sind:

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{S}\Theta_2 \\ \mathrm{H.K}\end{matrix}\right\}\Theta_2 \qquad\qquad \left.\begin{matrix}\mathrm{S}\Theta_2 \\ \mathrm{H}.\Theta_2\mathrm{H_5}\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

Saures schwefelsaures Kali Aetherschwefelsäure

Digitized by Google

$$\left.\begin{matrix} \overset{''}{C_4H_4\Theta_2} \\ \mathbf{H}.K \end{matrix}\right\}\Theta_2 \qquad \left.\begin{matrix} \overset{''}{C_4H_4\Theta_2} \\ \mathbf{H}.C_2H_5 \end{matrix}\right\}\Theta_2$$

Saures bernsteinsaures Kali — Aetherbernsteinsäure

Dreibasische Säuren bilden (vergl. S. 75) zwei Reihen saurer Salze. Sie bilden auch zwei Reihen von Aethersäuren.

So wie aus den sauren Salzen mehrbasischer Säuren neutrale Salze entstehen, indem die noch unersetzten typischen H-Atome durch Metall ersetzt werden, so entstehen aus den Aethersäuren die zusammengesetzten Aether mehrbasischer Säuren durch Vertretung des noch freien typischen Wasserstoffs durch Alkoholradicale. Z. B.:

$$\left.\begin{matrix} \overset{''}{S\Theta_2} \\ \mathbf{H}.C_2H_5 \end{matrix}\right\}\Theta_2 \qquad \left.\begin{matrix} \overset{''}{S\Theta_2} \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\}\Theta_2$$

Aetherschwefelsäure — Neutraler Schwefelsäureäthyläther

$$\left.\begin{matrix} \overset{''}{C_4H_4\Theta_2} \\ \mathbf{H}.C_2H_5 \end{matrix}\right\}\Theta_2 \qquad \left.\begin{matrix} \overset{''}{C_4H_4\Theta_2} \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\}\Theta_2$$

Aetherbernsteinsäure — Bernsteinsäureäthyläther

Die Aethersäuren haben den Charakter von Säuren, sie sättigen in der That Basen und bilden damit wohl charakterisirte Salze, deren Eigenschaften aber stets von jenen der Salze der einfachen, in den Aethersäuren enthaltenen Säuren wesentlich abweichen; mit anderen Worten: der noch unersetzte typische Wasserstoff derselben kann nicht nur durch Alkoholradicale, sondern auch durch Metalle ersetzt werden.

Aetherschwefelsäure giebt mit Kali z. B. ätherschwefelsaures Kali: ein krystallisirbares in Wasser lösliches Salz.

$$\left.\begin{matrix} \overset{''}{S\Theta_2} \\ \mathbf{H}.C_2H_5 \end{matrix}\right\}\Theta_2 \qquad \left.\begin{matrix} \overset{''}{S\Theta_2} \\ K.C_2H_5 \end{matrix}\right\}\Theta_2$$

Aetherschwefelsäure — Aetherschwefelsaures Kali

Sulfäther.

Sulfäther. Schwefelverbindungen der Alkoholradicale, analog den Sulfüren der Metalle. Z. B.: $(C_2H_5)_2S$, Aethylsulfür; $(C_5H_{11})_2S$, Amylsulfür. Es sind gewissermassen Schwefelwasserstoffmoleküle, deren Wasserstoff durch Alkoholradicale vertreten ist, oder Aether, in denen der typische Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist; z. B.:

$$\left.\begin{matrix} \overset{'}{C_2H_5} \\ \overset{'}{C_2H_5} \end{matrix}\right\}\mathbf{S} \qquad \left.\begin{matrix} \overset{'}{C_5H_{11}} \\ \overset{'}{C_5H_{11}} \end{matrix}\right\}\mathbf{S}$$

Aethylsulfür — Amylsulfür

Unter Sulfüren überhaupt versteht man in der organischen Chemie Schwefelverbindungen organischer Radicale. Die Sulfäther sind meist farblose ölartige Flüssigkeiten von höchst widrigem lauchartigen Geruch. Ihre Bildungsweisen werden wir im speciellen Theile kennen lernen.

Mercaptane.

Man versteht darunter widrig riechende, flüssige und flüchtige schwefelhaltige organische Verbindungen, die den Sulfhydraten der Metalle vollkommen analog sind. Mercaptane.

$$\underset{\text{Kaliumsulfhydrat}}{KHS} \qquad\qquad \underset{\text{Aethylsulfhydrat}}{\Theta_2H_5HS}$$

Es sind Sulfhydrate, deren Metalle durch Alkoholradicale substituirt sind, oder Alkohole, in welchen der typische Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist; z. B.:

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{\left.\begin{array}{l}\overset{\prime}{\Theta_2H_5}\\ \mathbf{H}\end{array}\right\}\mathbf{\Theta}} \qquad\qquad \underset{\text{Aethylmercaptan}}{\left.\begin{array}{l}\overset{\prime}{\Theta_2H_5}\\ \mathbf{H}\end{array}\right\}\mathbf{S}}$$

Mit Metalloxyden setzen sich die Mercaptane unter Abscheidung von Wasser in Verbindungen um, die als Doppelverbindungen von Alkoholsulfüren mit Schwefelmetallen angesehen werden können und weil diese Eigenschaft besonders leicht bei der Einwirkung des Quecksilberoxyds zu Tage tritt, Mercaptide (daher der Name Mercaptan von *Mercurio aptum*) genannt werden. Der Vorgang besteht in der Vertretung des Wasserstoffs von 2 Mol. Mercaptan durch Quecksilber.

Hydrüre

nennt man gewisse Kohlenwasserstoffe, welche man als die Wasserstoffverbindungen gewisser Alkoholradicale betrachten kann. Man bezeichnet sie häufig auch durch die Endsilbe ol, z. B. Toluol, Cumol, Cymol u. s. w., und erhält sie meist durch trockene Destillation einbasischer organischer Säuren mit Kalihydrat oder Natronkalk. Auch im leichten Steinkohlentheer und im amerikanischen Erdöl sind viele davon enthalten. Es sind meist ölige, stark lichtbrechende, flüchtige, aromatisch riechende Flüssigkeiten. Die Auffassung derselben als Hydrüre, d. h. als Wasserstoffverbindungen, z. B.: Hydrüre.

$$\underset{\substack{\text{Methylhydrür}\\ \text{(Sumpfgas)}}}{\left.\begin{array}{l}\overset{\prime}{\Theta H_3}\\ \mathbf{H}\end{array}\right\}} \qquad \underset{\substack{\text{Phenylhydrür}\\ \text{(Benzol)}}}{\left.\begin{array}{l}\overset{\prime}{\Theta_6H_5}\\ \mathbf{H}\end{array}\right\}} \qquad \underset{\substack{\text{Naphtylhydrür}\\ \text{(Naphtalin)}}}{\left.\begin{array}{l}\overset{\prime}{\Theta_{10}H_7}\\ \mathbf{H}\end{array}\right\}}$$

ist aber häufig eine mehr schematische und mit den thatsächlichen Beziehungen nicht im Einklange stehende.

Aldehyde.

Aldehyde nennt man organische Verbindungen, die unter der Einwirkung oxydirender Agentien aus den einatomigen Alkoholen durch Aldehyde.

Austritt von 2 Atomen H, welche als Wasser fortgehen, entstehen (daher der Name von *Alkohol dehydrogenatus*). Ihre wesentlichsten Eigenschaften sind folgende:

Die Aldehyde sind meist flüssige und flüchtige Körper, die an der Luft durch Sauerstoffaufnahme sehr rasch in eigenthümliche Säuren übergehen (vergl. Alkohole); auch Metalloxyden entziehen sie mehr oder minder leicht Sauerstoff und reduciren insbesondere aus Silberlösungen metallisches Silber in Gestalt schöner Metallspiegel (Silberspiegel); mit Kali behandelt gehen sie in eigenthümliche Harze (Aldehydharze) über, mit Ammoniak vereinigen sie sich zu krystallisirbaren Verbindungen, ebenso mit sauren schwefligsauren Alkalien.

Die Typentheorie fasst die Aldehyde als Verbindungen auf, die sich von 1 Molekül Wasserstoff $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ und zwar durch Substitution eines Atoms H durch ein einbasisches Säureradical ableiten; z. B.:

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{Ɵ_2H_3\Theta}\\ H\end{matrix}\right\} \qquad\qquad \left.\begin{matrix}\overset{\prime}{Ɵ_5H_9\Theta}\\ H\end{matrix}\right\}$$

Acetaldehyd Valeraldehyd

Nach der Lehre von der chemischen Structur erscheinen die Aldehyde als unvollkommene Säuremoleküle, sie enthalten statt der Hydroxylgruppe ein an den Kohlenstoffkern gebundenes Wasserstoffatom. Z. B.:

Essigsäure Aldehyd

Durch Behandlung mit kaustischem Kalk, mit alkoholischer Kalilösung, oder mit Wasserstoff in *statu nascendi*, können die Aldehyde in die correspondirenden Alkohole zurückverwandelt werden. Sie entstehen übrigens nicht bloss durch Oxydation der Alkohole, sondern können auch aus den correspondirenden Säuren durch Reduction der letzteren erhalten werden. So geht z. B. Aethylalkohol durch Verlust von 2 H in Aldehyd, und dieses durch Aufnahme von Θ in Essigsäure über. $Ɵ_2H_6\Theta - 2H = Ɵ_2H_4\Theta$; $Ɵ_2H_4\Theta + \Theta = Ɵ_2H_4\Theta_2$. Umgekehrt aber kann Essigsäure durch Austritt von Θ in Aldehyd $= Ɵ_2H_4\Theta$ und dieses durch Einführung von 2 H in Alkohol zurückverwandelt werden.

Ketone oder Acetone.

Ketone. Mit diesem Namen bezeichnet man eine Gruppe von Körpern, die beim Erhitzen der Alkalisalze gewisser einbasischer organischer Säuren, der sogenannten Aldehydsäuren, erhalten werden, indem dabei zwei Moleküle der Säure 1 Atom Ɵ und 2 Atome Θ als Kohlensäure verlieren,

Digitized by Google

die an die Basis gebunden zurückbleibt, während 1 Molekül eines sogenannten Ketons oder Acetons entsteht:

$$2\,(\text{Ɵ}_2\mathrm{H}_3\mathrm{M}\Theta_2) = \mathrm{M}_2\text{Ɵ}\Theta_3 + \text{Ɵ}_3\mathrm{H}_6\Theta$$

2 Mol. essigsaures Salz — Aceton

$$2\,(\text{Ɵ}_4\mathrm{H}_7\mathrm{M}\Theta_2) = \mathrm{M}_2\text{Ɵ}\Theta_3 + \text{Ɵ}_7\mathrm{H}_{14}\Theta$$

2 Mol. buttersaures Salz — Butyron

Ueber die Constitution der Ketone, meist flüchtige, aromatisch riechende Flüssigkeiten, hat die Radicaltheorie keine zu allgemeinerer Anerkennung gelangte Theorie aufgestellt; nach der Typentheorie werden sie vom Typus Wasserstoff $\left.\begin{matrix}\mathbf{H}\\\mathbf{H}\end{matrix}\right\}$ abgeleitet, indem in selbem 1 Atom H durch ein einbasisches Säureradical, das andere durch ein einatomiges Alkoholradical vertreten ist; z. B.:

$$\left.\begin{matrix}\text{Ɵ}_2\overset{I}{\mathrm{H}}_3\Theta\\ \text{Ɵ}\overset{I}{\mathrm{H}}_3\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}\text{Ɵ}_4\overset{I}{\mathrm{H}}_7\Theta\\ \text{Ɵ}_3\overset{I}{\mathrm{H}}_7\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}\text{Ɵ}_5\overset{I}{\mathrm{H}}_9\Theta\\ \text{Ɵ}_4\overset{I}{\mathrm{H}}_9\end{matrix}\right\}$$

Aceton — Butyron — Valeron

Die Theorie der chemichen Structur löst diese Formeln weiter auf:

$$\left\{\begin{matrix}\text{Ɵ}\mathrm{H}_3\\ \text{Ɵ}\Theta\\ \text{Ɵ}\mathrm{H}_3\end{matrix}\right. \qquad \left\{\begin{matrix}\text{Ɵ}_3\mathrm{H}_7\\ \text{Ɵ}\Theta\\ \text{Ɵ}_3\mathrm{H}_7\end{matrix}\right. \qquad \left\{\begin{matrix}\text{Ɵ}_4\mathrm{H}_9\\ \text{Ɵ}\Theta\\ \text{Ɵ}_4\mathrm{H}_9\end{matrix}\right.$$

Dimethylketon (Aceton) — Dipropylketon (Butyron) — Dibutylketon (Valeron)

Durch Wasserstoff in *statu nascendi* gehen sie unter Aufnahme von 2 H in einen einatomigen Alkokol (Pseudoalkohol) mit gleichem Kohlenstoffgehalt über.

Amide.

Unter diesem Namen, mit welchem man die sogenannten Amidbasen Amide
nicht verwechseln darf, versteht man eine Gruppe meist krystallisirbarer Verbindungen, welche zuweilen aus den Ammoniumoxydsalzen organischer Säuren durch Austritt von 1 Molekül Wasser entstehen, aber auch auf mehrfach andere Weise, so namentlich durch Substitution des Wasserstoffs im Ammoniak durch Säureradicale gebildet werden und welche nun auch allgemein als Ammoniak aufgefasst werden, in welchem der Wasserstoff zum Theil durch Säureradicale vertreten ist; z. B.:

$$\left.\begin{matrix}\text{Ɵ}_7\overset{I}{\mathrm{H}}_5\Theta\\ \mathbf{H}\\ \mathbf{H}\end{matrix}\right\}\mathbf{N} \qquad \left.\begin{matrix}\text{Ɵ}_4\overset{II}{\mathrm{H}}_4\Theta_2\\ \mathbf{H}_2\\ \mathbf{H}_2\end{matrix}\right\}\mathbf{N}_2 \qquad \left.\begin{matrix}\text{Ɵ}_6\overset{III}{\mathrm{H}}_5\Theta_4\\ \mathbf{H}_3\\ \mathbf{H}_3\end{matrix}\right\}\mathbf{N}_3$$

Benzamid — Succinamid — Citramid

Digitized by Google

Vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ sich ableitende Amide werden auch wohl Monamide, vom Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ abgeleitete, Diamide, endlich vom Typus $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$ abstammende, Triamide genannt. Durch weitere Vertretung des noch unersetzten Wasserstoffs in diesen Amiden durch dieselben Säureradicale, oder andere, entstehen die sogenannten secundären und tertiären Amide. So ist z. B.:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\C_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}N$$

Diacetamid

ein secundäres Amid.

Die Amide sind in ihrem chemischen Verhalten zwieschlächtige Formen; vermöge ihrer Abstammnng vom Ammoniak nähern sie sich den organischen Basen und gehen in der That mit Säuren, wenngleich in der Regel lose Verbindungen ein, aber auch zu Basen zeigen sie, vermöge des in ihnen enthaltenen Säureradicals, Affinität und verbinden sich daher auch mit gewissen Metalloxyden unter Abscheidung von Wasser.

Beim Kochen mit Säuren oder mit Alkalien, zuweilen schon beim Erwärmen mit Wasser, gehen sie unter Aufnahme der Elemente des Wassers in die Säuren der in ihnen enthaltenen Säureradicale und in Ammoniak über. Salpetrige Säure restituirt das Säurehydrat und zerlegt das Ammoniak in Wasser und Stickstoff.

Durch Erhitzen mit wasserentziehenden Agentien, z. B. mit Phosphorsäureanhydrid, verlieren sie $H_2\Theta$ und gehen in Nitrile über (s. unten).

Die wichtigeren Bildungsweisen der Amide sind nachstehende:

1. Einwirkung von Anhydriden auf Ammoniak. So giebt Benzoësäureanhydrid mit 2 Mol. Ammoniak Benzamid und benzoësaures Ammoniak:

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5\Theta\\C_7H_5\Theta\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N + H_3N = \left.\begin{matrix}C_7H_5\Theta\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_7H_5\Theta\\(NH_4)\end{matrix}\right\}\Theta$$

Benzoësäureanhydrid — Ammoniak — Benzamid — Benzoësaures Ammoniak

2. Erhitzen der Ammoniaksalze für sich oder mit Phosphorsäureanhydrid, vergl. S. 65 u. 59.

3. Wechselseitige Zersetzung der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen der Säureradicale mit Ammoniak, wobei H des Ammoniaks durch das Säureradical ersetzt wird, während HCl, HBr, HJ entstehen; demnach eine jener den Aminbasen völlig analoge Bildungsweise. Vergl. S. 64.

4. Zersetzung der zusammmengesetzten Aether durch Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren.

So giebt Essigsäureäthyläther und Ammoniak, Acetamid und Alkohol:

Digitized by Google

$$\left.\begin{array}{r}\Theta_2\overset{I}{H}_3\Theta\\ \Theta_2H_5\end{array}\right\}\Theta + \left.\begin{array}{r}H\\ H\\ H\end{array}\right\}N = \left.\begin{array}{r}\Theta_2\overset{I}{H}_3\Theta\\ H\\ H\end{array}\right\}N + \left.\begin{array}{r}\Theta_2\overset{I}{H}_5\\ H\end{array}\right\}\Theta$$

Essigäther — Acetamid — Alkohol

Imide

sind Verbindungen, entstanden aus Ammoniak durch Substitution von zwei Atomen H durch ein zweiatomiges Säureradical, oder Typus Ammoniak: secundäre Form $\left.\begin{array}{r}H_2\\ H_2\\ H_2\end{array}\right\}N_2$, in welchem 3 Atome H durch ein dreiatomiges Säureradical und 2 Atome H durch zwei einatomige Radicale vertreten sind; z. B.: Imide.

$$\left.\begin{array}{r}\Theta_4\overset{II}{H}_4\Theta_2\\ H\end{array}\right\}N \qquad \left.\begin{array}{r}\Theta_6\overset{III}{H}_5\Theta_4\\ (\Theta_6\overset{I}{H}_5)_2\\ H\end{array}\right\}N_2$$

Succinimid — Phenylcitrimid

Es sind demnach die Imide nichts weiter wie eine besondere Art secundärer oder tertiärer Amide.

Anilide

ist man übereingekommen solche Amide zu nennen, in welchen der Wasserstoff des Ammoniaks zum Theil durch ein Säureradical, zum Theil durch ein Alkolholradical vertreten ist; z. B.: Anilide.

$$\left.\begin{array}{r}\Theta_2\overset{I}{H}_3\Theta\\ \Theta_6\overset{I}{H}_5\\ H\end{array}\right\}N \qquad \left.\begin{array}{r}\Theta_4\overset{II}{H}_4\Theta_2\\ \Theta_6\overset{I}{H}_5\end{array}\right\}N \qquad \left.\begin{array}{r}\Theta_4\overset{II}{H}_4\Theta_2\\ (C_6\overset{I}{H}_5)_2\\ H_2\end{array}\right\}N_2 \qquad \left.\begin{array}{r}\Theta_6\overset{III}{H}_5\Theta_4\\ (\Theta_6\overset{I}{H}_5)_3\\ H_3\end{array}\right\}N_3$$

Phenylacetanilid — Succinanil — Succinanilid — Citranilid

Nitrile

nennt man Körper, welche aus den Ammoniumsalzen gewisser organischer Säuren durch Verlust von 2 Molekülen Wasser entstehen, wenn die Säure eine einbasische war, durch Verlust von 4 und respective 6 Molekülen, wenn die Säuren zweibasisch oder dreibasisch sind: Nitrile.

$$\Theta_2H_3(NH_4)\Theta_2 - 2\,H_2\Theta = \Theta_2H_3N$$

Essigsaures Ammonium — Acetonitril

Die Nitrile können betrachtet werden und erscheinen nach gewissen Reactionen als Ammoniak, in welchem die 3 Atome H durch ein dreiatomiges Alkoholradical ersetzt sind, nach anderen Reactionen kann man

Digitized by Google

sie aber als die Cyanverbindungen einatomiger Alkoholradicale ansehen und vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ ableiten. So kann das Acetonitril geschrieben werden:

$$\overset{\prime\prime\prime}{C_2N_3}\}\,\mathbf{N} \qquad \text{oder} \qquad \left.\begin{matrix}\overset{\prime}{\Theta}N\\ \overset{\prime}{\Theta}H_3\end{matrix}\right\}$$

Acetonitril — Methylcyanür

Diesem Doppelgesichte, welches die Nitrile zeigen, entsprechen auch die Bildungsweisen; man erhält sie nämlich nicht nur in der oben angegebenen Weise aus den Ammoniumsalzen, sondern auch durch Einwirkung von Cyankalium auf die Jod- oder Bromverbindung von Alkoholradicalen. So erhält man das Propionitril, Θ_3H_5N, durch Erhitzen von propionsaurem Ammonium und durch Einwirkung von Jodäthyl auf Cyankalium u. s. w.

Charakteristisch für die Nitrile ist ferner, dass sie unter Aufnahme von 2 Molekülen $H_2\Theta$ wieder in die Ammoniaksalze der ursprünglichen Säuren übergehen und dass sie sich mit Wasserstoff in *statu nascendi* direct zu Aminbasen vereinigen.

$$\Theta_2H_3N + 4\,H + \Theta_2H_7N$$

Acetonitril — Aethylamin

Aminsäuren.

Aminsäuren. Man versteht darunter eine Gruppe stickstoffhaltiger organischer Säuren, welche man als saure Amide betrachten kann und deren Bildungsweisen in der That denen der eigentlichen oder neutralen Amide analog sind. Sie verhalten sich zu letzteren wie die Ammoniumbasen zu den Aminbasen und werden wie die Ammoniumbasen vom Typus Ammoniumoxydhydrat abgeleitet. Da aber dieser Typus derselbe ist wie der Typus Ammoniak-Wasser, so kann man der Anschauung über die Constitution der Aminsäuren einen zweifachen typischen Ausdruck geben. Man kann sie bezeichnen als Ammoniumoxydhydrat, in welchem 2 Atom H des Ammoniums durch ein zweibasisches Säureradical vertreten sind, oder man kann sagen, die Aminsäuren entständen dadurch, dass die zwei Moleküle des Wassers und Ammoniaks durch ein, 2 Atom H dieser Moleküle vertretendes Säureradical zu einem Molekül vereinigt werden; z. B.:

$$\text{Typus}\ \left.\begin{matrix}\mathbf{NH_4}\\ \mathbf{H}\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix}\mathbf{NH_2}\overset{\prime\prime}{\Theta}\Theta\\ \mathbf{H}\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix}\mathbf{NH_2}\overset{\prime\prime}{\Theta_4}H_4\Theta_2\\ \mathbf{H}\end{matrix}\right\}\Theta$$

Carbaminsäure — Succinaminsäure

oder:

Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ $\qquad$ $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{CO}\\H\end{matrix}\right\}O$ $\qquad$ $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}C_4H_4\overset{\shortparallel}{O_2}\\H\end{matrix}\right\}O$

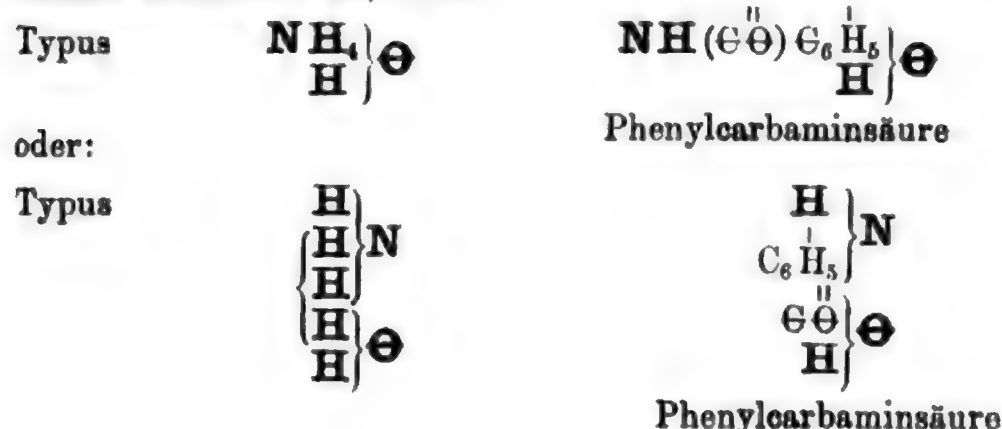
Carbaminsäure $\qquad$ Succinaminsäure

Aminsäuren bilden sich: 1. durch Erhitzen der sauren Ammoniaksalze mehrbasischer Säuren; 2. durch Einwirkung von Anhydriden mehrbasischer Säuren auf Ammoniak; 3. durch Kochen von Imiden mit verdünntem Ammoniak.

Dies sind die allgemeineren Bildungsweisen.

Aetheraminsäuren.

Die Aetheraminsäuren unterscheiden sich von den Aminsäuren dadurch, dass im Typus Ammoniumoxydhydrat oder Ammoniak-Wasser ausser zwei durch ein zweibasisches Säureradical vertretenen Atomen Wasserstoff noch ein drittes Atom H, und zwar durch ein einatomiges Alkoholradical substituirt ist; z. B.: Aether-aminsäuren.



Amidosäuren.

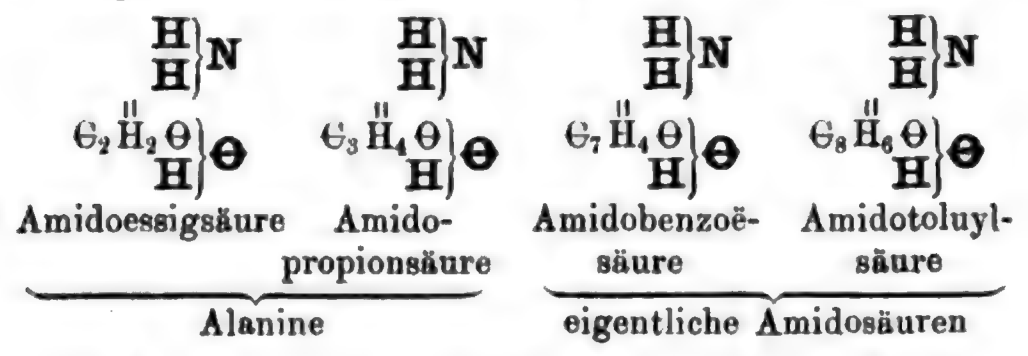
Man versteht darunter eine Reihe stickstoffhaltiger organischer Verbindungen, die zum Theil den Charakter von schwachen Säuren, zum Theil den sehr schwacher Basen zeigen. Doch können in beiden die typischen H-Atome ebensowohl durch Säureradicale wie durch Metalle vertreten werden. Alanine pflegt man auch wohl jene Amidosäuren zu nennen, deren Charakter ein mehr elektropositiver ist und Amidosäuren im engeren Sinne diejenigen Glieder, bei welchen der saure Charakter mehr hervortritt. Amidosäuren.

Alle diese Verbindungen leiten sich ab vom Typus Ammoniak-Wasser $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N \; \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ und zwar in der Weise, dass 1 Atom H des Ammoniaks und 1 Atom

Digitized by Google

H des Wassers durch ein **zweiatomiges Säureradical** vertreten und dadurch die beiden Typen zusammengehalten sind. Von den eigentlichen Aminsäuren unterscheiden sie sich daher nicht durch ihren Typus, wohl aber dadurch, dass sie nicht wie diese starke Säuren sind und endlich dadurch, dass die Amidosäuren nicht mehr die ursprünglichen Säureradicale enthalten, sondern Säureradicale, welche 1 H weniger enthalten, wie die ursprünglichen, oder in denen das eine Atom H selbst wieder durch NH_2 (d. h. Amid) ersetzt wird. Letzterer Ausdruck erläutert besonders, warum diese Körper keine entschiedenen Säuren mehr sind.

Beispiele von Amidosäuren sind:



Die Amidoessigsäure enthält nicht mehr das Radical Acetyl C_2H_3O, sondern das Radical C_2H_2O, oder sie enthält das Radical $C_2H_2(NH_2)O$, d. h. Acetyl, in welchem 1 H durch NH_2 (Amid) ersetzt ist, u. s. w.

Die Alanine sind Bestandtheile des Thierorganismus, oder Zersetzungsproducte von thierischen Stoffen. Künstlich erhält man sie:

1. Durch Einwirkung von Ammoniak auf einfach gechlorte oder gebromte Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$. 2. Synthetisch durch Behandlung der Ammoniakverbindungen der Aldehyde mit Blausäure und Salzsäure.

Die eigentlichen Amidosäuren werden durch Reduction der Nitrosäuren mittelst Wasserstoff in *statu nascendi* oder mittelst Schwefelwasserstoff erhalten.

Wir werden im Verlaufe des Werkes noch Gelegenheit haben, die Structur dieser Verbindungen vom Standpunkte der neueren Theorien zu beleuchten.

Sulfonsäuren.

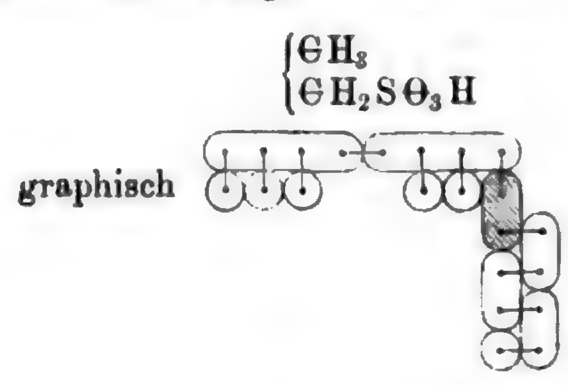
Sulfonsäuren

nennt man eine Reihe organischer schwefelhaltiger Säuren, die meist durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure, oder Schwefelsäureanhydrid auf verschiedene organische Verbindungen entstehen, aber den Schwefel in anderer Bindung enthalten, wie die Aetherschwefelsäuren. Die letzteren sind als Schwefelsäuremoleküle zu betrachten, in welchen 1 Atom typischen Wasserstoffs durch Alkoholradicale vertreten ist, oder man kann es auch wohl so ausdrücken: in den Aetherschwefelsäuren ist der Schwefelsäurerest SO_3H als einatomiges Radical an die Stelle von typischem Wasserstoff des Alkohols getreten. So kann man z. B. die Aethylschwefelsäure schreiben:

$$\left.\begin{matrix} SO_2 \\ C_2H_5 . H \end{matrix}\right\} O_2 \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ SO_3H \end{matrix}\right\} O$$

Digitized by Google

In den Sulfonsäuren dagegen ersetzt der Schwefelsäurerest $S\Theta_3H$ nicht Wasserstoff des Hydroxyls oder typischen Wasserstoff, sondern es hängt dieser Rest durch eine Verwandtschaftseinheit des Schwefels direct mit dem Kohlenstoffkern zusammen: er bildet eine direct mit dem Kohlenstoff verbundene sogenannte Seitenkette; z. B.:



Aethylsulfonsäure

Während die Aetherschwefelsäuren zwar ausgesprochene, aber im freien Zustande sehr wenig beständige Säuren sind, welche sehr leicht in Schwefelsäure und Aether zerfallen, sind die Sulfonsäuren meist schwierig zersetzbar und liefern bei der Zersetzung mit Alkalien schwefligsaures Alkali.

Je nachdem die Sulfonsäuren den Schwefelsäurerest $S\Theta_3H$ ein- oder zweimal enthalten, unterscheidet man Mono- und Disulfonsäuren.

Ausser den nun angeführten und erläuterten generischen Bezeichnungen, die sich auf Verbindungen beziehen, über deren Constitution sich bestimmte Anschauungen geltend gemacht haben, giebt es noch andere, die natürliche Familien organischer Stoffe umfassen, welche eine gewisse Gemeinsamkeit der Charaktere zeigen, ohne dass jedoch diese Gemeinsamkeit in ihrer chemischen Constitution, die entweder hier nicht bekannt ist oder nicht in Frage kommt, zu suchen wäre.

Man spricht durch derartige Bezeichnungen übrigens nur aus, dass man gewisse Stoffe nach ihren hervorragenderen Eigenschaften in Familien zusammenfasst, weil man sie noch nicht wissenschaftlich gruppiren kann, oder weil es in physiologischer, technischer oder pharmaceutischer Beziehung zweckmässig erscheint, sie gemeinsam abzuhandeln. Die wichtigeren solcher Gruppen sind folgende:

1. Kohlehydrate. — Man versteht darunter eine Reihe indifferenter, aus C, H und Θ bestehender Verbindungen, die in ihrem Verhalten einander nahe verwandt und so zusammengesetzt sind, dass sie H und Θ im Verhältnisse des Wassers enthalten, somit gewissermaassen als Hydrate des Kohlenstoffs angesehen werden könnten. Ihre allgemeine Formel ist $C_x(H_2\Theta)_n$. Ihre chemische Constitution ist unbekannt. Ihre nähere Charakteristik siehe im speciellen Theile. Kohlehydrate.

2. Fette. — Eine generisch-physiologische Bezeichnung für eine Reihe durch den Lebensprocess der Pflanzen und Thiere erzeugter Stoffe

Digitized by Google

von sehr übereinstimmenden Eigenschaften. So wie sie in der Natur vorkommen, sind sie Gemenge gewisser chemischer Verbindungen in wechselnden Verhältnissen. Die Constitution dieser chemischen Verbindungen ist grossentheils gekannt.

Aetherische Oele.

3. Aetherische oder flüchtige Oele. — Meistentheils flüssige, zuweilen aber auch feste Körper, wenn sie flüssig sind von ölartiger Consistenz, flüchtig und von durchdringendem, charakteristischem, zuweilen sehr angenehmem Geruche. Sie sind vorzugsweise Producte des pflanzlichen Organismus und so wie sie natürlich vorkommen, Gemenge verschiedener theils sauerstofffreier, theils sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen, die ihrer Constitution nach häufig verschieden sind. Unter dieser Bezeichnung sind daher chemische Verbindungen von oft sehr verschiedenem Typus, gemeinsamer äusserer Charaktere wegen zusammengeworfen: Aldehyde, zusammengesetzte Aether, Aethersäuren, Säuren u. s. w.

Harze.

4. Harze. — Ebenfalls vielfach natürlich als Producte des Pflanzenlebens erzeugte, aus Ꞓ, H und Θ bestehende Stoffe, häufig durch Oxydation der ätherischen Oele entstanden, von gemeinsamen physikalischen Charakteren. Auch sie sind, wie sie natürlich vorkommen, Gemenge verschiedener Verbindungen. Ihre Constitution ist übrigens noch wenig erforscht. Viele sind wichtige Arzneistoffe.

Gerbstoffe.

5. Gerbstoffe oder Gerbsäuren. Eine Reihe stickstofffreier organischer Säuren, ausgezeichnet durch herben adstringirenden Geschmack, durch die Fähigkeit, mit Leim und thierischen Membranen unlösliche Verbindungen zu erzeugen (Leder) und durch die meisten Metalloxyde gefällt zu werden. Sie sind Producte des Pflanzenlebens und ihre chemische Constitution ist noch sehr unvollkommen erforscht.

Bitterstoffe.

6. Bitterstoffe. — Ternär zusammengesetzte, aus Ꞓ, H und Θ bestehende organische, meist krystallisirbare organische Verbindungen von intensiv bitterem Geschmack. Rationelle Formeln fehlen meistens. Einige davon gehören in die nächstfolgende Gruppe.

Glucoside.

7. Glucoside. — Alle hierher gehörigen Stoffe sind dadurch charakterisirt, dass sie theils durch Einwirkung von Fermenten, theils durch Säuren und Alkalien sich in Traubenzucker und einen zweiten, theils harzartigen, theils krystallisirbaren Stoff spalten, wobei gewöhnlich die Elemente des Wassers aufgenommen werden. Sie bestehen alle aus Ꞓ, H und Θ, enthalten zuweilen auch N, sind Producte des Pflanzenlebens und es gehören hierher mehrere Gerbstoffe und Bitterstoffe, auch einige Harze.

Farbstoffe.

8. Farbstoffe oder Pigmente. — Meist aus Ꞓ, H und Θ bestehende zuweilen auch N enthaltende amorphe oder krystallisirbare Materien von ausgezeichneter Farbe, oder fähig, unter gewissen Bedingungen in gefärbte Stoffe überzugehen. Sie sind meist Producte des Pflanzen- und Thierlebens und ihrer Zusammensetzung und chemischen Constitution nach

im Allgemeinen wenig bekannt. Die pflanzlichen Pigmente, so wie sie gewonnen und verwendet werden, sind Gemenge mehrerer, oft sehr verschiedener Verbindungen.

9. Albuminate. — Stoffe, die die wesentlichen und wichtigsten Bestandtheile des Blutes und Fleisches der Thiere bilden, auch im Pflanzenreiche vorkommen, aber noch nie auf künstlichem Wege erzeugt sind. Sie bestehen aus Ɵ, H, N, Θ und S, sind amorph oder organisirt und leiten sich alle vom Albumin oder Eiweissstoff, als ihrer Muttersubstanz, ab. Ihre chemische Constitution ist noch gänzlich unbekannt. Albuminate.

Die wesentlichen allgemeinen Eigenschaften dieser Familien werden im speciellen Theile noch näher erörtert werden.

Nachstehend geben wir in Tabellen die Ableitung der, oben näher entwickelten Gruppen organischer Verbindungen, von den Typen der Gerhardt'schen Theorie, wodurch wir das Verständniss und die Uebersicht wesentlich zu fördern und die Einprägung des Systems überhaupt sehr zu erleichtern hoffen.

Digitized by Google

TABELLE I.

Typus Wasserstoff. $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = 1$ Mol. Wasserstoff.

Von diesem Typus leiten sich ab: 1. Die einatomigen Radicale. 2. Die zweiatomigen Radicale. 3. Die einatomigen Hydrüre. 4. Die Aldehyde. 5. Die Ketone. 6. Gewisse Metallradicale; z. B.:

$\left.\begin{matrix}C\overset{\prime}{H}_3\\C\overset{\prime}{H}_3\end{matrix}\right\}$ Methyl (Dimethyl)	$C_4\overset{\prime\prime}{H}_4\Theta_2\}$ Succinyl (zweiatomiges Säure-radical)	$\left.\begin{matrix}C_6\overset{\prime}{H}_5\\H\end{matrix}\right\}$ Phenylhydrür (Hydrür)
$\left.\begin{matrix}C_2\overset{\prime}{H}_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}$ Aldehyd	$\left.\begin{matrix}C_2\overset{\prime}{H}_3\Theta\\C\overset{\prime}{H}_3\end{matrix}\right\}$ Aceton (Keton)	$\left.\begin{matrix}(C H_3)_2', As\\(C H_3)_2', As\end{matrix}\right\}$ Arsendimethyl (Metallradical)

$C\overset{\prime}{H}_3$ = Methyl
$C_2\overset{\prime}{H}_3\Theta$ = Acetyl
$2\,(C H_3')\,As$ = Arsendimethyl
} einatomig

$C_4\overset{\prime\prime}{H}_4\Theta_2$ = Succinyl (zweiatomig)

TABELLE II.

Typus Chlorwasserstoff
(Bromwasserstoff, Jodwasserstoff).

I.	II.	III.
$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H_2\\Cl_2\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H_3\\Cl_3\end{matrix}\right\}$

Von diesem Typus leiten sich ab: 1. Die Haloidäther einatomiger Alkohole. 2. Die Chlorüre, Bromüre und Jodüre einatomiger Säureradicale. 3. Die Chlorüre etc. mehratomiger Alkohole. 4. Die Chlorüre mehrbasischer Säureradicale:

$\left.\begin{matrix}\overset{I}{Ɵ_2H_5}\\Cl\end{matrix}\right\}$
Aethylchlorür
(Haloidäther)

$\left.\begin{matrix}\overset{I}{Ɵ_2H_3\Theta}\\Cl\end{matrix}\right\}$
Acetylchlorür
(Chlorüre einbasischer Säureradicale)

$\left.\begin{matrix}\overset{II}{Ɵ_2H_4}\\Cl_2\end{matrix}\right\}$
Aethylenchlorür
(Haloidäther zweiatomiger Alkohole)

$\left.\begin{matrix}\overset{II}{Ɵ_4H_4\Theta_2}\\Cl_2\end{matrix}\right\}$
Succinylchlorür
(Chlorüre zweibasischer Säuren)

$\left.\begin{matrix}\overset{III}{Ɵ_3H_5}\\Br_3\end{matrix}\right\}$
Glycerylbromür
(Haloidäther dreiatomiger Alkohole)

$\overset{I}{Ɵ_2H_5}$	= Aethyl	einatomig äq. 1 H
$\overset{I}{Ɵ_2H_3\Theta}$	= Acetyl	
$\overset{II}{Ɵ_4H_4\Theta_2}$	= Succinyl	zweiatomig äq. 2 H
$\overset{II}{Ɵ_2H_4}$	= Aethylen	
$\overset{III}{Ɵ_3H_5}$	= Glyceryl	dreiatomig äq. 3 H

TABELLE III.

Typus Wasser.

Primäre Form $\left.\begin{matrix}\mathbf{H}\\ \mathbf{H}\end{matrix}\right\}\Theta$

Von dem Typus Wasser primäre Form leiten sich ab: 1. Die **einatomigen Alkohole**. 2. Ihre **Aether**. 3. Die **einbasischen Säuren** und ihre Salze. 4. Die **zusammengesetzten Aether einbasischer Säuren**. 5. Die **gemischten Aether**. 6. Die **Anhydride ein- und zweibasischer Säuren**. 7. Die **Aether zweiatomiger Alkohole**.

$\left.\begin{matrix}C_2\overset{I}{H}_5\\ \mathbf{H}\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}C_2\overset{I}{H}_5\\ C_2\overset{I}{H}_5\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}C_2\overset{I}{H}_3\Theta\\ \mathbf{H}\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}C_2\overset{I}{H}_3\Theta\\ M\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}C_2\overset{I}{H}_3\Theta\\ C_2\overset{I}{H}_5\end{matrix}\right\}\Theta$
Aethylalkohol (Alkohole)	Aethyläther (Aether)	Essigsäure (einbasische Säuren)	Essigsaure Salze (Salze einbas. Säuren)	Essigsaures Aethyl (zusammengesetzte Aether)
$\left.\begin{matrix}C_2\overset{I}{H}_5\\ C_5\overset{I}{H}_{11}\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}C_2\overset{I}{H}_3\Theta\\ C_2\overset{I}{H}_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$	$C_3\overset{II}{H}_4\Theta\}\Theta$	$C_2\overset{II}{H}_4\}\Theta$	
Aethyl-Amyläther (gemischte Aether)	Essigsäureanhydrid (Anhydride einbasischer Säuren)	Milchsäureanhydrid (Anhydride zweibasischer Säuren)	Aethylenäther	

$C_2\overset{I}{H}_5$ = Aethyl
$C_5\overset{I}{H}_{11}$ = Amyl — einatomig, d. h. äq. 1 H
$C_2\overset{I}{H}_3\Theta$ = Acetyl
$C_3\overset{II}{H}_4\Theta$ = Lactyl, zweiatomig, d. h. äq. 2 **H**
$C_2\overset{II}{H}_4$ = Aethylen, zweiatomig
M = ein beliebiges einatomiges Metall

Digitized by Google

Typus Wasser.

Secundäre Form $\left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} \Theta_2$

Von dem Typus Wasser secundäre Form leiten sich ab: 1. Die zweiatomigen Alkohole oder Glycole. 2. Die zweiatomigen einbasischen und die zweiatomigen zweibasischen Säuren. 3. Die Salze zweiatomiger (ein- und zweibasischer) Säuren. 4. Die zusammengesetzten Aether zweiatomiger (ein- und zweibasischer) Säuren: 5. Die Aethersäuren. 6. Die Salze der Aethersäuren derartiger Säuren.

$\left.\begin{matrix} \bar{C}_2 \overset{''}{H}_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} \Theta_2$	$\left.\begin{matrix} H \\ \bar{C}_7 \overset{''}{H}_4 \Theta \\ H \end{matrix}\right\} \Theta_2$	$\left.\begin{matrix} H \\ \bar{C}_7 \overset{''}{H}_4 \Theta \\ M \end{matrix}\right\} \Theta_2$	$\left.\begin{matrix} \bar{C}_4 \overset{''}{H}_4 \Theta_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} \Theta_2$	$\left.\begin{matrix} \bar{C}_4 \overset{''}{H}_4 \Theta_2 \\ M_2 \end{matrix}\right\} \Theta_2$	$\left.\begin{matrix} \bar{C}_4 \overset{''}{H}_4 \Theta_2 \\ H . M \end{matrix}\right\} \Theta_2$
Aethylenalkohol (zweiat. Alkohole oder Glycole)	Salicylsäure (zweiatomige einbasische Säure)	Salicylsaure Salze	Bernsteinsäure (zweibasische Säuren)	Neutrale bernsteinsaure Salze	Saure bernsteinsaure Salze

$\left.\begin{matrix} \bar{C}\overset{'}{H}_3 \\ \bar{C}_7 \overset{''}{H}_4 \Theta \\ H \end{matrix}\right\} \Theta_2$	$\left.\begin{matrix} \bar{C}_4 \overset{''}{H}_4 \Theta_2 \\ (\bar{C}\overset{'}{H}_3)_2 \end{matrix}\right\} \Theta_2$	$\left.\begin{matrix} \bar{C}_4 \overset{''}{H}_4 \Theta_2 \\ H . \bar{C}_2 \overset{'}{H}_5 \end{matrix}\right\} \Theta_2$	$\left.\begin{matrix} \bar{C}\overset{'}{H}_3 \\ \bar{C}_7 \overset{''}{H}_4 \Theta \\ K \end{matrix}\right\} \Theta_2$	$\left.\begin{matrix} \bar{C}_4 \overset{''}{H}_4 \Theta_2 \\ K . \bar{C}_2 \overset{'}{H}_5 \end{matrix}\right\} \Theta_2$
Methylsalicylsäure	Bernsteinsaures Methyl (zusammengesetzte Aether zweibasischer Säuren)	Aetherbernsteinsäure (Aethersäuren zweibasischer Säuren)	Methylsalicylsaures Kalium	Aetherbernsteinsaures Kalium

---

$\left.\begin{matrix} \bar{C}_2 \overset{''}{H}_4 & = \text{Aethylen} \\ \bar{C}_7 \overset{''}{H}_4 \Theta & = \text{Salicyl} \\ \bar{C}_4 \overset{''}{H}_4 \Theta_2 & = \text{Succinyl} \end{matrix}\right\}$ zweiatomig, d. h. äq. 2 H

$\left.\begin{matrix} \bar{C}\overset{'}{H}_3 & = \text{Methyl} \\ \bar{C}_2 \overset{'}{H}_5 & = \text{Aethyl} \end{matrix}\right\}$ einatomig, äq. 1 H

M = ein beliebiges einatomiges Metall

UNIV. OF CALIFORNIA

TABELLE V.

Typus Wasser.

Tertiäre Form $\left.\begin{matrix}\mathbf{H}_3\\ \mathbf{H}_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$

Von diesem Typus leiten sich ab: 1. Die dreiatomigen Alkohole. 2. Die zusammengesetzten Aether dreiatomiger Alkohole. 3. Die dreibasischen Säuren und ihre Salze. 4. Die zusammengesetzten Aether dreibasischer Säuren. 5. Die Aethersäuren erster und zweiter Ordnung dreibasischer Säuren. 6. Die dreiatomigen zweibasischen Säuren und ihre Salze.

$\left.\begin{matrix}\overset{III}{C_3H_5}\\ \mathbf{H}_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}\overset{III}{C_3H_5}\\ (\overset{I}{C_{16}H_{31}\Theta})_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}\overset{III}{C_3N_3}\\ \mathbf{H}_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}\overset{III}{C_3N_3}\\ M_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}\overset{III}{C_3N_3}\\ \mathbf{H}M_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}\overset{III}{C_3N_3}\\ \mathbf{H}_2M\end{matrix}\right\}\Theta_3$
Glycerin (dreiatomiger Alkohol)	Tripalmitin (zusammengesetzter Aether d. Glycerins)	Cyanursäure (dreibasische Säure)	Neutrale cyanursaure Salze	Saure cyanursaure Salze I. Ordnung	Saure cyanursaure Salze II. Ordnung
$\left.\begin{matrix}\overset{III}{P\Theta}\\ (\overset{I}{C_2H_5})_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}\overset{III}{P\Theta}\\ \mathbf{H}(\overset{I}{C_2H_5})_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}\overset{III}{P\Theta}\\ \mathbf{H}_2\overset{I}{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}H\\ C_4\overset{III}{H_3}\Theta_2\\ \mathbf{H}_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}H\\ C_4\overset{III}{H_3}\Theta_2\\ M_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}H\\ C_4\overset{III}{H_3}\Theta_2\\ \mathbf{H}M\end{matrix}\right\}\Theta_3$
Phosphorsäureäther (zsammenges. Aether) dreibasischer Säuren)	Diätherphosphorsäure (Aethersäure I. Ord.)	Aetherphosphorsäure (Aethersäure II. Ord.)	Aepfelsäure (dreiatom. zweibasische Säure)	Neutrale äpfelsaure Salze	Saure äpfelsaure Salze

---

$\overset{III}{C_3H_5}$ = Glyceryl
$\overset{III}{C_3N_3}$ = Tricyan } dreiatomig, äq. 3 H
$\overset{III}{P\Theta}$ = Phosphoryl
$\overset{I}{C_2H_5}$ = Aethyl, einatomig, äq. 1 H
$C_4\overset{III}{H_3}\Theta_2$ = Malyl, dreiatomig, äq. 3 H
M = 1 Atom eines beliebigen einwerthigen Metalls

TABELLE VI.

Typus Wasser.

Quaternäre Form $\left.\begin{matrix}H_4\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$

Von diesem Typus leiten sich ab: 1. Die vieratomigen Alkohole. 2. Die vieratomigen zweibasischen Säuren und ihre Salze. 3. Die Aether und Aethersäuren dieser Säuren.

$\left.\begin{matrix}C_4\overset{IV}{H}_6\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$	$\left.\begin{matrix}H_2\\C_4\overset{IV}{H}_2\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_4$	$\left.\begin{matrix}H_2\\C_4\overset{IV}{H}_2\Theta_2\\\overset{I}{M}_2\end{matrix}\right\}\Theta_4$
Erythrit (vieratomiger Alkohol)	Weinsäure (vieratomige zweibasische Säure)	Neutrale weinsaure Salze
$\left.\begin{matrix}H_2\\C_4\overset{IV}{H}_2\Theta_2\\H\,M\end{matrix}\right\}\Theta_4$	$\left.\begin{matrix}H_2\\C_4\overset{IV}{H}_2\Theta_2\\(\overset{I}{C}H_3)_2\end{matrix}\right\}\Theta_4$	$\left.\begin{matrix}H_2\\C_4\overset{IV}{H}_2\Theta_2\\H\,\overset{I}{C}H_3\end{matrix}\right\}\Theta_4$
Saure weinsaure Salze	Weinsäure-Methyläther	Methylweinsäure

$\left.\begin{matrix}C_4\overset{IV}{H}_6 = \text{Erythryl}\\C_4\overset{IV}{H}_2\Theta_2 = \text{Tartryl}\end{matrix}\right\}$ vieratomig, äq. 4 H

$\overset{I}{C}H_3$ = Methyl, einatomig, äq. 1 H

M = beliebiges einatomiges Metall

Digitized by Google

TABELLE VII.

Typus Schwefelwasserstoff. Primäre Form $\left.\begin{matrix}\mathbf{H}\\ \mathbf{H}\end{matrix}\right\}\mathbf{S}$ Secundäre Form $\left.\begin{matrix}\mathbf{H}_2\\ \mathbf{H}_2\end{matrix}\right\}\mathbf{S}_2$ Tertiäre Form $\left.\begin{matrix}\mathbf{H}_3\\ \mathbf{H}_3\end{matrix}\right\}\mathbf{S}_3$

Von dem Typus Schwefelwasserstoff leiten sich ab: 1. Die Mercaptane ein-, zwei- und dreiatomiger Alkohole. 2. Die Sulfäther. 3. Einbasische organische Thiosäuren, ihre Anhydride und Ester. 4. Mehrbasische Thiosäuren, ihre Salze und Ester.

$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_2H_5}\\ \mathbf{H}\end{matrix}\right\}\mathbf{S}$ Aethylmercaptan (Mercaptane)	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_2H_4}\\ \mathbf{H}_2\end{matrix}\right\}\mathbf{S}_2$ Aethylenmercaptan	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C_3H_5}\\ \mathbf{H}_3\end{matrix}\right\}\mathbf{S}_3$ Glycerinmercaptan	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_2H_5}\\ \overset{\prime}{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathbf{S}$ Aethylsulfür (Sulfäther)	$\overset{\prime\prime}{CH_2}\}\mathbf{S}$ Methylensulfür
$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_2H_4}\\ \overset{\prime\prime}{C_2H_4}\end{matrix}\right\}\mathbf{S}_2$ Diäthylensulfür (zweiatomiger Sulfäther)	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_2H_3\Theta}\\ \mathbf{H}\end{matrix}\right\}\mathbf{S}$ Thiacetsäure (einbas. Thiosäure)	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_2H_3\Theta}\\ M\end{matrix}\right\}\mathbf{S}$ Thiacetsaure Salze	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_2H_3\Theta}\\ \overset{\prime}{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathbf{S}$ Thiacetsaures Aethyl (Zus. Aether einbas. Thiosäuren)	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_2H_3\Theta}\\ \overset{\prime}{C_2H_3\Theta}\end{matrix}\right\}\mathbf{S}$ Thiacetsäureanhydrid
$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{CS}\\ \mathbf{H}_2\end{matrix}\right\}\mathbf{S}_2$ Sulfocarbonsäure	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{CS}\\ M_2\end{matrix}\right\}\mathbf{S}_2$ Sulfocarbonate	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{CS}\\ (\overset{\prime}{CH_3})_2\end{matrix}\right\}\mathbf{S}_2$ Methyldisulfocarbonat	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{CS}\\ \overset{\prime\prime}{C_2H_4}\end{matrix}\right\}\mathbf{S}_2$ Aethylensulfocarbonat	

$\overset{\prime}{C_2H_3\Theta}$ = Acetyl } einatomig, äq. 1 H
$\overset{\prime}{C_2H_5}$ = Aethyl }

$\overset{\prime\prime}{C_2H_4}$ = Aethylen } zweiatomig, äq. 2 H
$\overset{\prime\prime}{CS}$ = Sulfocarbonyl }

$\overset{\prime\prime\prime}{C_3H_5}$ = Glyceryl, dreiatomig, äq. 3 H

$\overset{\prime}{CH_3}$ = Methyl, einatomig, äq. 1 H

M = ein beliebiges Metall (einatomig)

TABELLE VIII.

Typus Ammoniak.

Primäre Form $\left.\begin{matrix}\mathbf{H}\\ \mathbf{H}\\ \mathbf{H}\end{matrix}\right\}\mathbf{N}$

Von dem Typus Ammoniak, primäre Form, leiten sich ab: 1. Die Amid-, Imid- und Nitrilbasen. 2. Die Amide einbasischer Säuren. 3. Die Anilide einbasischer Säuren. 4. Die Imide. 5. Die Anilimide zweibasischer Säuren.

$\left.\begin{matrix}\mathrm{C\overset{\mid}{H}_3}\\ \mathbf{H}\\ \mathbf{H}\end{matrix}\right\}\mathbf{N}$	$\left.\begin{matrix}\mathrm{C\overset{\mid}{H}_3}\\ \mathrm{C_2\overset{\mid}{H}_5}\\ \mathbf{H}\end{matrix}\right\}\mathbf{N}$	$\left.\begin{matrix}\mathrm{C\overset{\mid}{H}_3}\\ \mathrm{C_2\overset{\mid}{H}_5}\\ \mathrm{C_5\overset{\mid}{H}_{11}}\end{matrix}\right\}\mathbf{N}$	$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2\overset{\mid}{H}_3O}\\ \mathbf{H}\\ \mathbf{H}\end{matrix}\right\}\mathbf{N}$
Methylamin (Amidbase)	Methyläthylamin (Imidbase)	Methyläthylamylamin (Nitrilbase)	Acetamid (Amide einbas. Säuren)

$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2\overset{\mid}{H}_3O}\\ \mathrm{C_2\overset{\mid}{H}_5}\\ \mathbf{H}\end{matrix}\right\}\mathbf{N}$	$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_4\overset{\mid\mid}{H}_4O_2}\\ \mathbf{H}\end{matrix}\right\}\mathbf{N}$	$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_4H_4\overset{\mid\mid}{O}_2}\\ \mathrm{C_6\overset{\mid}{H}_5}\end{matrix}\right\}\mathbf{N}$
Aethylacetamid (Anilide einbas. Säuren)	Succinimid (Imide zweibas. Säuren)	Succinanilimid

---

$\mathrm{C\overset{\mid}{H}_3}$ = Methyl
$\mathrm{C_2\overset{\mid}{H}_5}$ = Aethyl
$\mathrm{C_5\overset{\mid}{H}_{11}}$ = Amyl
$\mathrm{C_6\overset{\mid}{H}_5}$ = Phenyl
$\mathrm{C_2\overset{\mid}{H}_3O}$ = Acetyl
} einatomig, äq. 1 H

$\mathrm{C_4\overset{\mid\mid}{H}_4O_2}$ = Succinyl, zweiatomig, äq. 2 H

Digitized by Google

TABELLE IX.

Typus Ammoniak.

Secundäre Form $\left.\begin{matrix}\mathbf{H}_2\\ \mathbf{H}_2\\ \mathbf{H}_2\end{matrix}\right\}\mathbf{N}_2$

Von diesem Typus leiten sich ab: 1. Die **Diamine** (primäre und abgeleitete). 2. Die **Amide zweibasischer Säuren.** 3. Die **Anilide zweibasischer Säuren.** 4. Die **Imide und Anilimide dreibasischer Säuren.**

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_2\overset{''}{\mathrm{H}}_4\\ \mathbf{H}_2\\ \mathbf{H}_2\end{matrix}\right\}\mathbf{N}_2$$

Aethylendiamin
(primäre Diaminbase)

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_2\overset{''}{\mathrm{H}}_4\\ \mathrm{C}_2\overset{''}{\mathrm{H}}_4\\ (\mathrm{C}_6\overset{'}{\mathrm{H}}_5)_2\end{matrix}\right\}\mathbf{N}_2$$

Diäthylenphenyldiamin
(tertiäre Diaminbase)

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_2\overset{'''}{\mathrm{H}}_3\\ \mathbf{H}\\ \mathbf{H}_2\end{matrix}\right\}\mathbf{N}_2$$

Acetonyldiamin
(abgeleitete Diaminbase)

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_4\overset{''}{\mathrm{H}}_4\mathrm{O}_2\\ \mathbf{H}_2\\ \mathbf{H}_2\end{matrix}\right\}\mathbf{N}_2$$

Succinamid
(primäre Amide
zweibas. Säuren)

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_4\overset{''}{\mathrm{H}}_4\mathrm{O}_2\\ \mathrm{C}_4\overset{''}{\mathrm{H}}_4\mathrm{O}_2\\ \mathrm{C}_4\overset{''}{\mathrm{H}}_4\mathrm{O}_2\end{matrix}\right\}\mathbf{N}_2$$

Trisuccinamid
(tertiäre Amide
zweibas. Säuren)
(Diazotüre)

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_4\overset{''}{\mathrm{H}}_4\mathrm{O}_2\\ (\mathrm{C}_6\overset{'}{\mathrm{H}}_5)_2\\ \mathbf{H}_2\end{matrix}\right\}\mathbf{N}_2$$

Succinanilid
(secundäre Amide
zweibas. Säuren)
(Anilide)

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_6\overset{'''}{\mathrm{H}}_5\mathrm{O}_4\\ (\mathrm{C}_6\overset{'}{\mathrm{H}}_5)_2\\ \mathbf{H}\end{matrix}\right\}\mathbf{N}_2$$

Phenylcitrimid
(Imide oder Anilimide
dreibas. Säuren)

$\mathrm{C}_6\overset{'}{\mathrm{H}}_5$ = Phenyl, einatomig, äq. 1 H
$\mathrm{C}_4\overset{''}{\mathrm{H}}_4\mathrm{O}_2$ = Succinyl, zweiatomig, äq. 2 H
$\mathrm{C}_6\overset{'''}{\mathrm{H}}_5\mathrm{O}_4$ = Citryl, dreiatomig, äq. 3 H

$\mathrm{C}_2\overset{''}{\mathrm{H}}_4$ = Aethylen, zweiatomig, äq. 2 H
$\mathrm{C}_2\overset{'''}{\mathrm{H}}_3$ = Acetonyl, dreiatomig, äq. 3 H

Das Citryl ist hier als dreiatomiges Radical, so wie auch in der folgenden Tabelle angenommen, während es nach neueren Untersuchungen allerdings auch als vieratomig betrachtet werden kann.

TABELLE X.

Typus Ammoniak.

Tertiäre Form $\left.\begin{matrix}H_3\\ H_3\\ H_3\end{matrix}\right\} N_3$

Von diesem Typus leiten sich ab: 1. Die Triamine. 2. Die Amide dreibasischer Säuren. 3. Die Anilide dreibasischer Säuren.

$\left.\begin{matrix}(\Theta_2\overset{II}{H_4})_2\\ H_5\end{matrix}\right\} N_3$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{III}{H_5}\\ \Theta_3\overset{III}{H_5}\\ \Theta_3\overset{III}{H_5}\end{matrix}\right\} N_3$	$\left.\begin{matrix}\Theta_6\overset{III}{H_5}\Theta_4\\ H_3\\ H_3\end{matrix}\right\} N_3$	$\left.\begin{matrix}\Theta_6\overset{III}{H_5}\Theta_4\\ (\Theta_6\overset{I}{H_5})_3\\ H_3\end{matrix}\right\} N$
Diäthylentriamin (Triaminbase)	Cyanäthin (Triaminbase)	Citramid (Amide dreibasischer Säuren)	Citranilid (Anilide dreibasischer Säuren)

$\Theta_6\overset{I}{H_5}$ = Phenyl, einatomig, äq. 1 H

$C_6\overset{III}{H_5}\Theta_4$ = Citryl, dreiatomig, äq. 3H

$C_2\overset{II}{H_4}$ = Aethylen, zweiatomig, äq. 2 H

Digitized by Google

TABELLE XI.

Typus Wasserstoff-Wasser
Chlorwasserstoff-Wasser.

$$\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\ \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\ \left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\}$$

Von diesen Typen kann man ableiten: 1. Gewisse das Radical Sulfuryl enthaltende organische Säuren (Sulfonsäuren). 2. Die Oxychlorüre gewisser Radicale. 3. Die sogenannten Halbaldehyde und ihre Salze; z. B.:

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{\Theta}H_3\\ \overset{\prime\prime}{S}\Theta_2\\ H\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix}\overset{\prime}{\Theta_6}H_5\\ \overset{\prime\prime}{S}\Theta_2\\ H\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix}H\\ \overset{\prime\prime}{\Theta_2}H_4\\ Cl\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix}H\\ \overset{\prime\prime}{\Theta_7}H_4\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix}H\\ \overset{\prime\prime}{\Theta_7}H_4\Theta\\ M\end{matrix}\right\}\Theta$$

Methylsulfonsäure — Phenylsulfonsäure — Aethylenoxychlorür — Salicylige Säure — Salicyligsaure Salze

---

$\overset{\prime}{\Theta}H_3$	= Methyl, einatomig	äq. 1 H
$\overset{\prime}{\Theta_6}H_5$	= Phenyl, einatomig	
$\overset{\prime\prime}{S}\Theta_2$	= Sulfuryl, zweiatomig	äq. 2 H
$\Theta_7\overset{\prime\prime}{H_4}\Theta$	= Salicyl, zweiatomig	
$\overset{\prime\prime}{\Theta_2}H_4$	= Aethylen, zweiatomig, äq. 2 H	
M	= ein beliebiges einatomiges Metall	

Digitized by Google

TABELLE XII.

Typus Ammoniak-Wasser
(Ammoniumoxydhydrat).

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Von diesem gemischten Typus leiten sich ab: 1. Die Ammoniumbasen. 2. Die Aminsäuren. 3. Die Aetheraminsäuren. 4. Die Amidosäuren.

$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_2H_5}\\\overset{\prime}{C_2H_5}\\\overset{\prime}{C_2H_5}\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_2H_5}\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_4H_4O_2}\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{CO}\\\overset{\prime}{C_2H_5}\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}H\\\overset{\prime}{C_6H_5}\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{CO}\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_2H_2O}\\H\end{matrix}\right\}O$
Teträthyliumoxydhydrat (Ammoniumbasen)	Succinaminsäure (Aminsäuren)	Urethan (Aether d. Carbaminsäure)	Phenylcarbaminsäure (Aetheraminsäuren)	Amidoessigsäure

---

$\overset{\prime}{C_2H_5}$ = Aethyl }
$\overset{\prime}{C_6H_5}$ = Phenyl } einatomig, äq. 1 H

$\overset{\prime\prime}{C_4H_4O_2}$ = Succinyl }
$\overset{\prime\prime}{CO}$ = Carbonyl } zweiatomig, äq. 2 H
$\overset{\prime\prime}{C_2H_2O}$ = Glycolyl }

Digitized by Google

TABELLE XIII.

**Typus Phosphorwasserstoff,
Arsenwasserstoff,
Antimonwasserstoff.**

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} P$$

Von diesem Typus leiten sich ab: 1. Die Phosphorbasen der Alkoholradicale. 2. Einige Arsen- und Antimonderivate der Alkoholradicale (Metallradicale).

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} P \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} As \qquad \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} Sb$$

Triäthylphosphin (Phosphorbase)	Triäthylarsin (Metallradical)	Trimethylstibin (Metallradical)

$$\left.\begin{matrix} CH_3 = \text{Methyl} \\ C_2H_5 = \text{Aethyl} \end{matrix}\right\} \text{einatomig, d. h. äq. 1 H}$$

Digitized by Google

TABELLE XIV.

Typus Phosphorwasserstoff-Wasser.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}P \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Von diesem Typus und den abgeleiteten, in denen der Phosphor durch Antimon oder Arsen ersetzt ist, leiten sich einige das Ammoniumoxydhydrat in seinem Verhalten nachahmende phosphor-, arsen- und antimonhaltige organische, stark basische Verbindungen ab:

$$\left.\begin{matrix}\Theta H_3\\\Theta H_3\\\Theta H_3\\\Theta H_3\end{matrix}\right\}P \quad \left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Phosphomethylium-oxydhydrat

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2 H_5\\\Theta_2 H_5\\\Theta_2 H_5\\\Theta_2 H_5\end{matrix}\right\}As \quad \left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Arsenäthylium-oxydhydrat

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2 H_5\\\Theta_2 H_5\\\Theta_2 H_5\\\Theta_2 H_5\end{matrix}\right\}Sb \quad \left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Stibäthylium-oxydhydrat

$$\left.\begin{matrix}\Theta H_3\\\Theta H_3\\\Theta_5 H_{11}\\\Theta_5 H_{11}\end{matrix}\right\}As \quad \left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Arsendimethyl-diamyliumoxydhydrat

$$\left.\begin{matrix}\Theta H_3 = \text{Methyl}\\\Theta_2 H_5 = \text{Aethyl}\\\Theta_5 H_{11} = \text{Amyl}\end{matrix}\right\}\text{einatomig, d. h. äq. 1 H}$$

Digitized by Google

Specieller Theil.

Erster Abschnitt.

A. Einatomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

Erste Reihe.

Allgemeine Formel

Alkohole	Säuren
$\left.\begin{matrix} C_n H_{2n+1} \\ H \end{matrix}\right\} O$	$\left.\begin{matrix} C_n H_{2n-1} O \\ H \end{matrix}\right\} O$

Sie gehören einer homologen Reihe an.

In den hierher gehörigen organischen Verbindungen werden Radicale angenommen, die bei den Alkoholen als Alkoholradicale der Methylreihe, bei den Säuren als Säureradicale der Ameisensäurereihe oder der fetten Säuren bezeichnet werden. Nachstehende Tabelle enthält dieselben zusammengestellt:

Alkoholradicale $C_n H_{2n+1}$		Säureradicale $C_n H_{2n-1} O$	
$C H_3$	= Methyl	$C H O$	= Formyl
$C_2 H_5$	= Aethyl	$C_2 H_3 O$	= Acetyl
$C_3 H_7$	= Propyl	$C_3 H_5 O$	= Propionyl
$C_4 H_9$	= Butyl	$C_4 H_7 O$	= Butyryl
$C_5 H_{11}$	= Amyl	$C_5 H_9 O$	= Valeryl
$C_6 H_{13}$	= Caproyl	$C_6 H_{11} O$	= Capronyl
$C_7 H_{15}$	= Heptyl	$C_7 H_{13} O$	= Oenanthyl

C_8H_{17} = Octyl	$C_8H_{15}O$ = Capryl
C_9H_{19} = Pelargyl	$C_9H_{17}O$ = Pelargonyl
$C_{10}H_{21}$ = Rutyl	$C_{10}H_{19}O$ = Caprinyl
$C_{11}H_{23}$ = unbenannt	— —
$C_{12}H_{25}$ = Lauryl	$C_{12}H_{23}O$ = Laurinyl
$C_{13}H_{27}$ = Cocyl	— —
$C_{14}H_{29}$ = Myryl	$C_{14}H_{27}O$ = Myristyl
$C_{15}H_{31}$ = unbenannt	— —
$C_{16}H_{33}$ = Cetyl	$C_{16}H_{31}O$ = Palmityl
	$C_{18}H_{35}O$ = Stearyl
	$C_{25}H_{49}O$ = Hyänyl
$C_{27}H_{55}$ = Ceryl	$C_{27}H_{53}O$ = Cerotyl
$C_{30}H_{61}$ = Myricyl	$C_{30}H_{59}O$ = Melissyl

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich ist, bilden die Radicale dieser Alkohole und Säuren eine vielgliedrige homologe Reihe, deren Verbindungen in der That zu den beststudirten und wichtigsten der organischen Chemie zählen.

Alle diese Radicale, ebensowohl die Alkohol- wie die Säureradicale, sind einatomig oder einwerthig, d. h. sie stellen ungesättigte Moleküle mit einer freien Verwandtschaftseinheit dar. Als solche, als ungesättigte Moleküle sind sie im freien Zustande nicht bekannt. Zwar sind einige Kohlenwasserstoffe dargestellt, welche Alkoholradicalen gleich zusammengesetzt sind, allein dieselben sind gesättigte Moleküle und besitzen daher nicht den Charakter von Radicalen. Man kann sie sich entstanden denken durch Vereinigung zweier ungesättigter Moleküle durch je eine Verwandtschaftseinheit ihres Kohlenstoffkerns. So ist z. B. das Radical Methyl CH_3. Das sogenannte isolirte Methyl (Dimethyl) aber ist $\left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \right.$ d. h. von den 4 Volumeinheiten beider Kohlenstoffatome werden zwei zur gegenseitigen Bindung verbraucht und die Verbindung erscheint daher als eine gesättigte.

I. Verbindungen der Alkoholradicale.

Verbindungen der Alkoholradicale.

Wie schon ihr Name andeutet, sind diese Radikale in Alkoholen angenommen, von diesen sind aber wieder die Alkohole der in Rede stehenden Reihe die zahlreichsten und beststudirten Repräsentanten. Indem wir bezüglich des allgemeinen chemischen Charakters dieser Verbindungen auf den allgemeinen Theil, S. 82, verweisen, bemerken wir hier nur, dass, indem wir die Alkohole der Einwirkung mannigfacher zersetzender Agentien unterwerfen, daraus abgeleitete Verbindungen: Derivate, entstehen, die entweder noch das unzersetzte Alkoholradical, oder aber nicht mehr das letztere enthalten, sondern Säureradicale, die aus den Alkoholradicalen unter

Digitized by Google

der Einwirkung oxydirender Agentien, durch Oxydation von 2 Atomen Wasserstoff zu Wasser und Eintritt von 1 Atom Sauerstoff entstanden sind und zwar nach der Gleichung:

$$(\Theta_n H_{2n+1}) + 2\,\Theta = (\Theta_n H_{2n-1}\Theta) + H_2\Theta$$

Durch Verlust von 1 At. H gehen sie in zweiatomige,

Es können endlich diese Radicale unter Austritt von 1 Atom H in zweiatomige Alkoholradicale übergehen, z. B.:

$$\overset{I}{\Theta_2 H_5} - H = \overset{II}{\Theta_2 H_4}$$

Aethyl Aethylen

durch Verlust von 2 Aeq. H in ein- oder dreiatomige neue Radicale über.

Durch Verlust von 2 At. Wasserstoff verwandeln sie sich in Radicale, die bald ein- bald dreiatomig sind:

$$\overset{I}{\Theta_3 H_7} - H_2 = \overset{III}{\Theta_3 H_5} \text{ und } \overset{I}{\Theta_3 H_5}$$

Propyl Glyceryl Allyl

Durch Verlust von 3 At. H scheinen sie in vieratomige Radicale überzugehen:

$$\overset{I}{\Theta_2 H_5} - H_3 = \overset{IV}{\Theta_2 H_2}$$

Aethyl Acetylen

Indem wir die Alkohole der Einwirkung von gewissen Säuren unterwerfen, erhalten wir sogenannte Aether, d. h. Verbindungen, welche als die Oxyde der Alkoholradicale betrachtet werden können, oder es entstehen dabei durch Vertretung des typischen Wasserstoffs der Säuren durch die Alkoholradicale die den neutralen und sauren Salzen entsprechenden zusammengesetzten Aether und Aethersäuren. Bei der Behandlung mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure liefern die Alkohole die Chlorüre, Bromüre und Jodüre der Alkoholradicale, welche letztere unter der Einwirkung des Ammoniaks in eigenthümliche Basen, sogenannte Aminbasen, übergehen, in welchen der Wasserstoff des Ammoniaks durch die Alkoholradicale substituirt erscheint.

Die Alkoholradicale lassen sich endlich in das Molekül des Schwefelwasserstoffs einführen und erzeugen so Sulfüre und Mercaptane, welche den Sulfüren und Sulfhydraten der Metalle entsprechen, vermögen den Wasserstoff auch in Phosphor-, Arsen- und Antimonwasserstoff zu ersetzen und vereinigen sich endlich mit gewissen Metallen zu sehr eigenthümlichen, zum Theil selbst wieder als ungesättigte Moleküle oder Radicale fungirenden Verbindungen.

Behandeln wir die Alkohole mit oxydirenden Agentien, so verlieren sie zunächst 2 Atome Wasserstoff und verwandeln sich in Aldehyde. Diese gehen aber unter der weiteren Einwirkung des Sauerstoffs durch Addition von 1 Atom Sauerstoff in eigenthümliche Säuren über. Aldehyde und die entsprechenden Säuren enthalten aber nicht mehr die unzersetzten Alkoholradicale, sondern sauerstoffhaltige Säureradicale (vgl. weiter oben).

Die Alkoholradicale, ihre Verbindungen, ihre Derivate und Substitutionsproducte stehen in mehr oder minder inniger Beziehung zu den

Fetten, den ätherischen Oelen, den Alkaloiden, den Kohlehydraten und selbst zu den Albuminaten, sie gehören sowohl in theoretisch-chemischer, als auch in physiologischer Hinsicht zu den wichtigsten Stoffen der organischen Chemie.

Allgemeine Betrachtungen über die Beziehungen der Alkoholradicale.

Da sie alle homologen Reihen angehören, so ist auch der Platz für jene Verbindungen und Derivate, die noch nicht entdeckt und dargestellt sind, schon im Voraus genau bestimmt und ihre Existenz im Wege der Induction erschlossen. Da die physikalischen Eigenschaften der Glieder homologer Reihen, je nach der Stellung der Glieder, gewisse Gesetzmässigkeiten zeigen (vergl. Siedepunktsregelmässigkeiten), so können wir sogar die Eigenschaften solcher noch gar nicht entdeckter Verbindungen im Voraus bestimmen.

Von dem Momente an, wo ein Körper als Alkohol, als Aether, oder überhaupt als die Verbindung eines Alkoholradicals erkannt ist, ergiebt sich von selbst eine grosse Reihe von Stoffen, die aus diesem Körper erhalten werden müssen und da unter diesen Verbindungen nicht selten solche sind, die man schon auf anderem Wege dargestellt hat, oder die durch den Lebensprocess der Thiere und Pflanzen erzeugt werden, deren Beziehungen zu Alkoholradicalen aber man bis dahin nicht kannte, so erhält man durch die Einreihung solcher Stoffe in die Verbindungen der Alkoholradicale oft merkwürdige Aufschlüsse. So kannte man vorher schon die Baldriansäure als einen Bestandtheil der Baldrianwurzel, sowie als Zersetzungsproduct der Fette durch oxydirende Agentien. Als man aber das gereinigte Kartoffelfuselöl als einen Alkohol: den Alkohol des Amyls, $\Theta_5 H_{12} \Theta$, erkannt hatte, ergab sich, dass die diesem Alkohol von obiger Formel entsprechende Säure die Baldriansäure sein könnte. Alkohole gehen in die ihnen correspondirenden Säuren durch Verlust von 2 At. H und Aufnahme von 1 At. Θ über. Nun ist aber:

$$\Theta_5 H_{12} \Theta - 2H + \Theta = \Theta_5 H_{10} \Theta_2.$$

Die dem Kartoffelfuselöl entsprechende Säure muss daher die Formel $\Theta_5 H_{10} \Theta_2$ haben. Dies ist aber die Zusammensetzung des Valerian- oder Baldriansäurehydrats. Sind diese Voraussetzungen richtig, so war es möglich, durch Behandlung des Kartoffelfuselöls mit oxydirenden Agentien Baldriansäure zu erhalten, was denn in der That auch der Fall ist. — So hat ein näheres Studium des ätherischen Oels einer auf New-Jersey wachsenden Pflanze, der *Gaultheria procumbens*, ergeben, dass man es als eine Verbindung eines Alkoholradicals: des Methyls, mit Salicylsäure betrachten könne. Wirklich zerfällt das Gaultheriaöl durch Behandlung mit Kali in Methylalkohol und salicylsaures Kali und durch Destillation von Methylalkohol, Salicylsäure und Schwefelsäure lässt sich Gaultheriaöl künstlich darstellen.

Zu den Fetten stehen die Alkohole insofern in naher Beziehung, als einerseits die eigenthümlichen Säuren, welche den Alkoholen correspondiren, zum Theil wirkliche Bestandtheile der Fette sind, zum Theil aber sich aus letzteren durch Oxydationsvorgänge bilden und als andererseits

Beziehungen zu den Fetten.

der chemische Typus der neutralen Fette selbst wieder, wie weiter unten näher erörtert werden wird, der der zusammengesetzten Aether ist.

zu den ätherischen Oelen, Von denjenigen Stoffen, die man in der Pharmacie und Technik unter dem Namen der ätherischen Oele zusammenzufassen pflegt, sind einige als Aldehyde, andere als zusammengesetzte Aether erkannt worden und dadurch der Nachweis geliefert dass, wenngleich die Verbindungen der Alkoholradicale zum grossen Theile Kunstproducte sind, sie doch auch durch den Lebensprocess erzeugt werden können.

zu den Kohlehydraten, Die Beziehung der Alkohole zu den Kohlehydraten ist eine genetische, insofern aus den Kohlehydraten zunächst durch Gährungsvorgänge und durch trockene Destillation Alkohole, Aldehyde und andere hierher gehörige Verbindungen erzeugt werden. Doch ist es wohl möglich, dass die Kohlehydrate selbst, zu freilich mehratomigen Alkoholen zählen. zu den Albuminaten, Auch zu den Albuminaten stehen die Alkohole vorzugsweise in genetischer Beziehung, indem unter deren Oxydationsproducten Aldehyde und Aldehydsäuren nachgewiesen sind.

zu den Alkaloiden. Von der Beziehung der Alkoholradicale zum Ammoniak war bereits die Rede. Durch Einwirkung von gewissen Verbindungen der Alkoholradicale auf Ammoniak können wir eine grosse Menge organischer Basen oder Alkaloide künstlich darstellen und es ist sehr wahrscheinlich, dass auch die natürlich vorkommenden Alkaloide zu den Alkoholradicalen zum Theil in einer ähnlichen Beziehung stehen, wie die sogenannten Ammoniakbasen.

Die Verbindungen der Alkoholradicale bieten nicht nur das genauest erforschte und vollständigste Beispiel der Homologie dar, sondern sie enthalten auch Repräsentanten aller Arten chemischer Verbindungen: Säuren, Basen, indifferente Stoffe, Verbindungen vom Charakter des Wasserstoffs, der Metalloxyde, Haloidsalze, Sulfüre, der Salze u. s. w. Das erste Glied der Reihe der Alkoholradicale, deren allgemeine Formel $C_n H_{2n+1}$ ist, ist das Methyl: $\text{Ɵ}H_3$, jedes nächstfolgende Glied enthält $\text{Ɵ}H_2$ mehr. Ziehen wir vom Methyl: $\text{Ɵ}H_3$, $\text{Ɵ}H_2$ ab, so bleibt H, der typische Repräsentant aller dieser Radicale.

Methylverbindungen.

Radical: Methyl $\text{Ɵ}H_3$

Methylalkohol.

Syn. Methyloxydhydrat, Holzgeist, Holzalkohol.

$$\left.\begin{matrix}\text{Ɵ}H_3{}' \\ H\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left\{\begin{matrix}\text{Ɵ}H_3 \\ \Theta H\end{matrix}\right. =$$

Typische Formel — Structurformel.

Methylalkohol.

Der vollkommen gereinigte Methylalkohol stellt eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von 0,807 specif. Gew., von eigenthümlichem geistigem Geruch und brennendem Geschmack dar. Er siedet bei 60,5° C. und destillirt ohne Zersetzung über. Der Methylalkohol oder Holzgeist ist brennbar und brennt mit derselben wenig leuchtenden Flamme, welche den Weingeist charakterisirt. Mit Wasser, Weingeist und Aether mischt er sich in allen Verhältnissen, und wirkt so wie der Weingeist innerlich genommen, im concentrirtesten Zustand als Gift, verdünnt, berauschend. Der Methylalkohol löst etwas Schwefel und Phosphor auf, ferner viele Harze, die Fette und die ätherischen Oele, er verhält sich überhaupt dem Weingeist ausserordentlich analog, so wie dieser löst er Aetzbaryt und Chlorcalcium auf und verbindet sich damit.

Der Methylalkohol ist ein wahrer Alkohol und besitzt alle einem solchen zukommende chemische Charaktere. Durch Behandlung mit Säuren geht er in Methyläther über, unter der Einwirkung oxydirender Agentien verliert er zunächst 2 At. H und nimmt 1 At. Θ auf und geht dadurch in Ameisensäure über.

In Berührung mit einer glühenden Platinspirale verwandeln sich seine mit Luft gemischten Dämpfe, wie es scheint, in den noch wenig gekannten Aldehyd, in Berührung mit Platinmohr sehr rasch in Ameisensäure unter bemerkbarer Wärmeentwickelung.

Concentrirte Schwefelsäure mit Holzgeist gemischt, veranlasst zunächst die Bildung von Methylschwefelsäure, die beim Erhitzen allmählich in Methyloxyd, Schwefelsäure-Methyläther, schwefligsaures und kohlensaures Gas zerfällt.

Bei der Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure geht er in Ameisensäure über, ebenso beim Erhitzen mit Kalk.

Durch die Einwirkung der Salzbildner auf Holzgeist entstehen mannigfache Zersetzungsproducte, bei der Destillation von Holzgeist mit Chlorkalk bildet sich Chloroform (s. d.).

Gemische von Holzgeist mit Wasser besitzen ein höheres specifisches Gewicht, wie reiner Methylalkohol. Da die specifischen Gewichte solcher Mischungen von bestimmten Verhältnissen gekannt sind, so kann man nach vorhandenen Tabellen den Gehalt derartiger Mischungen an Methylalkohol leicht finden.

Darstellung.

Darstellung. Der Methylalkohol ist in dem bei der trockenen Destillation des Holzes gewonnenen Holzessig enthalten, jedoch in sehr geringer Menge, kaum mehr wie ein Procent. Um daraus rohen Holzgeist zu gewinnen, wird der Holzessig, der Essigsäure, Aceton, brenzliche Oele und mehrere andere Stoffe neben Methylalkohol enthält, mit Kalk neutralisirt und destillirt. Das Destillat, der käufliche Holzgeist, wird mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammengebracht, welches sich mit dem Methylalkohol verbindet; bei der Destillation im Wasserbade gehen die übrigen Stoffe über, während obige Verbindung in der Retorte zurückbleibt. Man setzt Wasser zu und destillirt abermals, wobei nun mit dem Wasser Methylalkohol übergeht, den man durch mehrmalige Destillation über Aetzkalk wasserfrei erhält.

Man erhält ferner reinen Methylalkohol durch Destillation von Oxalsäure-Methyläther mit Kalihydrat, oder von Gaultheriaöl (Methyl-Salicylsäure) mit Kali; er bildet sich ausserdem in reichlicher Menge, wenn man vorzugsweise aus Cellulose bestehende Substanzen mit der gleichen Menge Kalihydrat und etwas Wasser allmählich bis zum Siedepunkt des Quecksilbers erhitzt. Um den Methylalkohol völlig rein und wasserfrei zu erhalten, muss derselbe nach mehrmaliger Rectification, zwei- bis dreimal über metallisches Natrium, dann über eine kleine Menge wasserfreier Phosphorsäure (Phosphorsäureanhydrid) destillirt werden.

Darstellung durch Synthese.

Auf synthetischem Wege erhält man Methylalkohol durch längeres Erhitzen von Chlormethyl mit Kalilauge bis auf 100⁰ C. Das Erhitzen muss aber mehrere Tage lang fortgesetzt werden;

$$\left.\begin{matrix}\Theta H_3' \\ Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K \\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\Theta H_3' \\ H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}K \\ Cl\end{matrix}\right\}$$

Das Radical Methyl enthaltende Derivate des Methylalkohols.

1. *Uebertragung des Methyls in die Moleküle anorganischer und organischer Säuren.*

Aethersäuren u. zus. Aether des Methyls.

Aethersäuren und zusammengesetzte Aether des Methyls. Indem in den Säuren der typische Wasserstoff durch Methyl ganz oder theilweise ersetzt wird, entstehen Verbindungen, welche in ihrer Constitution mit den Salzen übereinstimmen; es sind Salze der betreffenden Säuren, welche statt der Metalle das Radical Methyl enthalten. Die Aethersäuren entsprechen den sauren Salzen, die zusammengesetzten Aether den neutralen. Hieraus folgt, dass ein- und mehrbasische Säuren zusammengesetzte Aether liefern können, während Aethersäuren nur bei mehrbasischen Säuren denkbar sind (vgl. S. 85). Neutrale zusammengesetzte Methyläther entstehen durch Substitution sämmtlichen typischen Wasserstoffs der Säuren durch Methyl, Aethersäuren des Methyls, indem der typische Wasserstoff mehrbasischer Säuren nur zum Theil durch Methyl substituirt wird.

Methylschwefelsäure.

Methylschwefelsäure: $\Theta H_3 . H . S\Theta_4$ oder $\left.\begin{matrix}S\Theta_2'' \\ \Theta H_3' . H\end{matrix}\right\}\Theta_2$

Diese Säure entsteht beim Vermischen von Methylalkohol mit concentrirter Schwefelsäure und zwar nach folgender Formelgleichung:

$$\underset{\text{Methylalkohol}}{\left.\begin{matrix}\Theta H_3' \\ H\end{matrix}\right\}\Theta} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{\left.\begin{matrix}S\Theta_2'' \\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2} = \underset{\text{Methylschwefelsäure}}{\left.\begin{matrix}S\Theta_2'' \\ \Theta H_3' . H\end{matrix}\right\}\Theta_2} + \underset{\text{Wasser}}{\left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}\Theta}$$

Zur Abscheidung der reinen Säure verdünnt man mit Wasser, sättigt mit kohlensaurem Baryt, filtrirt und dampft ab, wobei sich das methylschwefelsaure Baryum in Krystallen abscheidet. Durch Auflösen dieses Salzes in Wasser, vorsichtiges Ausfällen des Baryts durch verdünnte Schwefelsäure

Digitized by Google

und Verdunsten des Filtrats bei gewöhnlicher Temperatur unter der Luftpumpe, erhält man die freie Methylschwefelsäure als eine sehr stark saure Flüssigkeit, die bei sehr vorsichtigem Verdunsten in farblosen Prismen zu krystallisiren vermag. Beim Erhitzen wird sie zersetzt. Indem das in der Methylschwefelsäure noch vorhandene typische Wasserstoffatom durch Metalle substituirt wird, entstehen die methylschwefelsauren Salze, die meistentheils krystallisirbar und in Wasser sehr leicht löslich sind. Ihre allgemeine Formel, wenn wir mit M ein einwerthiges Metall bezeichnen, ist: $\left.\begin{matrix} S\Theta_2'' \\ CH_3'.M \end{matrix}\right\} \Theta_2$.

Schwefelsäure-Methyläther: $(CH_3')_2\, S\Theta_4$ oder $\left.\begin{matrix} S\Theta_2'' \\ (CH_3')_2 \end{matrix}\right\} \Theta_2$

Schwefelsäure-Methyläther.

Man erhält den Schwefelsäuremethyläther durch Destillation von 1 Thl. Methylalkohol mit 8 bis 10 Thln. Schwefelsäurehydrat, nach folgender Formelgleichung:

$$2\left.\begin{matrix} CH_3' \\ H \end{matrix}\right\} \Theta + \left.\begin{matrix} S\Theta_2'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} \Theta_2 = \left.\begin{matrix} S\Theta_2'' \\ (CH_3')_2 \end{matrix}\right\} \Theta_2 + 2\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \Theta$$

2 Mol. Methylalkohol — Schwefelsäure — Schwefelsäure-Methyläther — 2 Mol. Wasser

Zur Reinigung wird das ölige Destillat mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und wiederholt über gepulverten Aetzbaryt rectificirt.

Farblose ölige, knoblauchartig riechende, völlig neutrale Flüssigkeit von 1,324 specif. Gew., bei 188° C. siedend. Durch kaltes Wasser langsam, durch kochendes sehr rasch in Methylalkohol und Methylschwefelsäure sich umsetzend.

Salpetersäure-Methyläther: $CH_3'N\Theta_3$ oder $\left.\begin{matrix} N\Theta_2' \\ CH_3' \end{matrix}\right\} \Theta$

Salpetersäure-Methyläther.

Dieser zusammengesetzte Aether bildet sich bei der Einwirkung von Salpeter (1 Thl.) und Schwefelsäure (1 Thl.) auf Methylalkohol (1/2 Thl.) nach folgender Formelgleichung:

$$\left.\begin{matrix} CH_3' \\ H \end{matrix}\right\} \Theta + \left.\begin{matrix} N\Theta_2' \\ H \end{matrix}\right\} \Theta = \left.\begin{matrix} N\Theta_2' \\ CH_3' \end{matrix}\right\} \Theta + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \Theta$$

Methylalkohol — Salpetersäure — Salpetersäure-Methyläther — Wasser

Es findet bei der Reaction so starke Wärmeentwickelung statt, dass der Aether von selbst überdestillirt.

Farblose, schwach ätherartig riechende Flüssigkeit von 1,182 specif. Gew. und bei 66° C. siedend. Brennt angezündet mit gelber Flamme, der Dampf derselben detonirt bis auf 180° C. erhitzt. In Wasser wenig löslich.

Salpetrigsäure-Methyläther: $CH_3'N\Theta_2$ oder $\left.\begin{matrix} N\Theta' \\ CH_3' \end{matrix}\right\} \Theta$

Salpetrigsäure-Methyläther.

Bei — 12° C. siedende Flüssigkeit, bei gewöhnlicher Temperatur ein angenehm riechendes Gas.

Digitized by Google

Entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in Methylalkohol, nach der Formelgleichung:

$$\left.\begin{matrix} CH_3' \\ H \end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix} N\Theta' \\ H \end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix} N\Theta' \\ CH_3' \end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}\Theta$$

Methylalkohol — Salpetrige Säure — Salpetrigsäure-Methyläther — Wasser

Es sind ausserdem mehr oder weniger genau gekannt eine **Methylkohlensäure**: $CH_3 . H . C\Theta_3$, **Monomethyl-Phosphorsäure**: $CH_3 . H_2 . P\Theta_4$, **Dimethyl-Phosphorsäure**: $(CH_3)_2 . H . P\Theta_4$, eine **Methylphosphorige Säure**: $CH_3 . H_2 . P\Theta_3$ und der **Borsäure-Methyläther**: $(CH_3)_3 Bo\,\Theta_3$. Sie bieten kein weiteres Interesse dar.

Haloidäther des Methyls.

Haloidäther des Methyls. Die Wirkung der sogenannten Wasserstoffsäuren (Chlor-, Brom-, Jodwasserstoffsäure) auf den Methylalkohol ist eine ganz analoge, wie jene der Oxysäuren. So wie bei der Einwirkung der letzteren, den sauren und neutralen Salzen derselben analoge Verbindungen entstehen, so bilden sich bei der Einwirkung der Wasserstoffsäuren die Chlorüre, Bromüre und Jodüre des Methyls, oder Haloidsalze, in welchen statt der Metalle Methyl an die Salzbildner gebunden ist. Es sind völlig neutrale Flüssigkeiten oder Dämpfe.

Methylchlorür; Chlormethyl: CH_3Cl oder $\left.\begin{matrix} CH_3' \\ Cl \end{matrix}\right\}$

Chlormethyl.

Dieser Haloidäther entsteht bei der Einwirkung von **Salzsäure** auf Methylalkohol nach der Formelgleichung:

$$\left.\begin{matrix} CH_3' \\ H \end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} CH_3' \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}\Theta$$

Methylalkohol — Salzsäure — Chlormethyl — Wasser

Man erhitzt 1 Thl. Methylalkohol mit 2 Thln. Chlornatrium und 3 Thln. Schwefelsäure. Das sich entwickelnde Gas wird über Wasser aufgefangen. Farbloser Dampf, bei — 18° noch gasförmig, ätherartig riechend und mit grüngesäumter Flamme brennend. In Weingeist löslich, wenig in Wasser.

Methylbromür; Brommethyl: CH_3Cl oder $\left.\begin{matrix} CH_3' \\ Br \end{matrix}\right\}$

Brommethyl.

Seine Bildungsweise ist der des Chlormethyls völlig analog:

$$\left.\begin{matrix} CH_3' \\ H \end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix} H \\ Br \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} CH_3' \\ Br \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}\Theta$$

Methylalkohol — Brommethyl — Wasser

Man löst 50 Thle. Brom in 200 Thln. Methylalkohol, bei niederer Temperatur und Abschluss des Sonnenlichts und trägt allmählich 7 Thle. trockenen Phosphor ein. Man destillirt bei guter Abkühlung, rectificirt das Destillat und reinigt es durch Waschen mit kaltem Wasser, dann mit alkalischem Wasser und abermalige Destillation über Chlorcalcium.

Digitized by Google

Farblose Flüssigkeit von durchdringend ätherischem Geruch, 1,664 specif. Gew. und 13° C. Siedepunkt. Wenig in Wasser, leicht in Weingeist löslich.

Methyljodür; Jodmethyl: $\text{ЄH}_3\text{J}$ oder $\left.\begin{matrix}\text{ЄH}_3{}'\\ \text{J}\end{matrix}\right\}$

Man erhält diese Methylverbindung durch dieselbe Reaction; nämlich durch Wechselzersetzung der Wasserstoffsäure und des Methylalkohols: Jodmethyl

$$\underset{\text{Methylalkohol}}{\left.\begin{matrix}\text{ЄH}_3{}'\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta} + \left.\begin{matrix}\text{H}\\ \text{J}\end{matrix}\right\} = \underset{\text{Jodmethyl}}{\left.\begin{matrix}\text{ЄH}_3{}'\\ \text{J}\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Wasser}}{\left.\begin{matrix}\text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta}$$

Auch die Darstellung ist völlig analog. Man mischt 10 Thle. amorphen Phosphor mit 30 Thln. Methylalkohol, trägt allmählich 100 Thle. trockenes Jod ein und destillirt nach 24stündigem Stehen. Das Destillat schüttelt man mit etwas Natronlauge, um freies Jod zu binden, wäscht mit Wasser und rectificirt.

Neutrales farbloses in Wasser wenig lösliches Liquidum von 2,199 specif. Gew. und 43,8° C. Siedpunkt. Riecht stechend ätherisch und verbrennt schwierig unter Entwickelung von Joddämpfen. Leicht löslich in Weingeist. Beim Erhitzen mit metallischem Zink im zugeschmolzenen Rohr zersetzt es sich in Dimethyl (s. w. u.) und Zinkmethyl.

Methylfluorür; Fluormethyl: $\text{ЄH}_3\text{F}$ oder $\left.\begin{matrix}\text{ЄH}_3{}'\\ \text{F}\end{matrix}\right\}$

wird in analoger Weise wie die übrigen Haloidäther durch Einwirkung von Flusssäure auf Methylalkohol erhalten und stellt ein farbloses leicht entzündliches angenehm riechendes Gas dar. Ist in Wasser leicht löslich und greift Glas nicht an. Fluormethyl.

Die zusammengesetzten Aether und Haloidäther organischer Säuren werden wir erst bei den betreffenden Säuren, zu deren Salzen sie gewissermaassen zählen, besprechen.

2. *Uebertragung des Methyls in das Molekül des Methylalkohols.*

Indem im Methylalkohol $\left.\begin{matrix}\text{ЄH}_3{}'\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta$ das typische Wasserstoffatom ebenfalls durch Methyl substituirt wird, entsteht der

Methyläther; Methyloxyd: $\left.\begin{matrix}\text{ЄH}_3{}'\\ \text{ЄH}_3{}'\end{matrix}\right\}\Theta$ oder $\left\{\begin{matrix}\text{ЄH}_3\\ \mid\\ \Theta\\ \mid\\ \text{ЄH}_3\end{matrix}\right.$

Der Ausgangspunkt für die Darstellung des Methyläthers ist die Methylschwefelsäure (vgl. S. 118). Wirkt nämlich Methylalkohol auf Methylschwefelsäure ein, so entstehen Schwefelsäure und Methyläther nach folgender Gleichung: Methyläther.

Digitized by Google

$$\left.\begin{matrix}S\Theta_2''\\ CH_3'.H\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}CH_3'\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}CH_3'\\ CH_3'\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}S\Theta_2''\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

Methylschwefelsäure — Methylalkohol — Methyläther — Schwefelsäure

Farbloses, ätherartig riechendes Gas von 1,617 specif. Gew. und bei — 16° C. noch nicht verdichtbar. Es ist entzündlich, und brennt mit wenig leuchtender, blassblauer Flamme. Gegen Pflanzenfarben ist es vollkommen neutral und in Wasser sehr löslich. Wasser absorbirt davon bei + 18° C. sein 37faches Volumen. In Weingeist ist es noch viel löslicher als in Wasser. Trocken mit Chlorgas gemengt, explodirt es mit grosser Heftigkeit. Mit wasserfreier Schwefelsäure verbindet sich der Methyläther direct, in Schwefelsäurehydrat ist er in reichlicher Menge löslich.

Darstellung.

Man erhält den Methyläther durch Erhitzen von Holzgeist mit 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure; man destillirt das Gemenge und leitet die Dämpfe durch Kalilauge, welche schweflige Säure und andere Stoffe zurückhält.

3. *Uebertragung des Methyls in das Molekül des Schwefelwasserstoffs.*

Sulfoderivate des Methyls.

Sulfoderivate des Methyls. Es werden darunter Verbindungen verstanden, welche den Sulfüren und Sulfhydraten der Metalle entsprechen, demnach Schwefelverbindungen des Methyls. Es zählen aber dazu auch solche Methylderivate, in welchen ein Rest der Schwefelsäure: $S\Theta_3H$ durch eine Verwandtschaftseinheit des Schwefels mit dem Kohlenstoffkern des Methyls direct verbunden ist.

Methylmercaptan; Methylsulfhydrat: CH_4S oder $\left.\begin{matrix}CH_3'\\ H\end{matrix}\right\}S$ oder $\left\{\begin{matrix}CH_3\\ SH\end{matrix}\right.$

Methylmercaptan.

Diese Verbindung entsteht bei der Destillation von methylschwefelsauren Salzen, z. B. dem Kaliumsalz, mit Kaliumsulfhydrat nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}S\Theta_2''\\ K.CH_3'\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}CH_3'\\ H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}S\Theta_2''\\ K_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

Methylschwefelsaures Kali — Kaliumsulfhydrat — Methylmercaptan — Schwefelsaures Kalium

man reinigt das Destillat durch Waschen mit Kali und Rectificiren über Chlorcalcium.

Farblose Flüssigkeit von äusserst widrigem Geruch, leichter als Wasser, bei + 21° C. siedend. Wenig löslich in Wasser. Mit Quecksilberoxyd zusammengebracht, liefert sie sogleich eine krystallisirte Quecksilberverbindung: CH_3HgS Methylmercaptid.

Der Name Mercaptan wurde bereits S. 87 erläutert.

Methylsulfür; Schwefelmethyl: C_2H_6S oder $\left.\begin{matrix}CH_3'\\ CH_3'\end{matrix}\right\}S$ oder $\left\{\begin{matrix}CH_3\\ |\\ S\\ |\\ CH_3\end{matrix}\right.$

Methylsulfür.

Das Methylsulfür entsteht bei der Einwirkung von 2 Mol. Methyl-

chlorür auf 1 Mol. Kaliumsulfür (Einfach-Schwefelkalium nach der Formelgleichung):

$$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\} S + \underbrace{\left.\begin{matrix}CH_3'\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}CH_3'\\Cl\end{matrix}\right\}}_{\text{2 Mol. Chlormethyl}} = \left.\begin{matrix}CH_3'\\CH_3'\end{matrix}\right\} S + \underbrace{\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}}_{\text{2 Mol. Chlorkalium}}$$

Kaliumsulfür — 2 Mol. Chlormethyl — Methylsulfür — 2 Mol. Chlorkalium

Man leitet in eine Auflösung von Kaliumsulfür in Holzgeist Chlormethylgas bis zur Sättigung ein und destillirt unter starker Abkühlung und fortwährendem Einleiten des Chlormethyls.

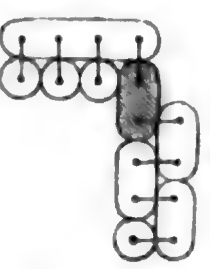
Sehr dünne, bewegliche, unangenehm riechende Flüssigkeit von 0,845 specif. Gew. und 41° C. Siedpunkt.

Auch ein Methylbisulfid, $(CH_3)_2 S_2$, und Methyltrisulfid, $(CH_3)_2 S_3$, den Polysulfureten des Kaliums entsprechend und unter deren Mitwirkung gebildet, sind dargestellt. Sie verhalten sich im Allgemeinen dem Methylsulfür ähnlich. Methylbi- u. trisulfid.

Ein Sulfoderivat eigenthümlicher Art, nicht auf den Typus Schwefelwasserstoff beziehbar, ist die

Methylsulfonsäure . . $CH_3 . SO_3 H$ oder $\left\{\begin{matrix}CH_3\\SO_3 H\end{matrix}\right.$
(Methyldithionsäure)

Diese Säure enthält einen Rest der Schwefelsäure, welcher durch eine Verwandtschaftseinheit des Schwefelatoms mit dem Kohlenstoff in directer Bindung steht. Graphisch kann ihre Structur in nachstehender Weise versinnlicht werden: Methylsulfonsäure.



Die einfachste Bildungsweise dieser Säure ist die durch Oxydation des Methylmercaptans mittelst concentrirter Salpetersäure.

$$CH_4 S + 3 O = CH_3 SO_3 H$$

Methylmercaptan — Methylsulfonsäure

oder in derselben Weise aus Methylbisulfür. Man gewinnt sie endlich aus rein anorganischen Stoffen. Bringt man nämlich Schwefelkohlenstoff mit feuchtem Chlorgas zusammen, so bildet sich allmählich ein krystallinischer Körper, der, mit verdünntem Kali behandelt, das Kalisalz einer Säure giebt, die keine andere ist, als die Trichlormethylsulfonsäure:

$$CCl_3 SO_3 H$$

aus dieser kann durch Zink unter Mitwirkung des galvanischen Stroms allmählich sämmtliches Chlor entfernt und wieder durch Wasserstoff ersetzt werden. Hierbei entsteht zuerst Dichlormethyl-, dann Chlormethylsulfonsäure.

Digitized by Google

4. *Uebertragung des Methyls in das Molekül des Ammoniaks.*

Ammoniakbasen des Methyls.

Ammoniakbasen des Methyls. Das Radical Methyl vermag den Wasserstoff des Ammoniaks Atom für Atom zu vertreten. Die durch diese Substitution entstandenen Verbindungen: die Methylamine, sind Salzbasen von dem Charakter des Ammoniaks. Sie werden im Allgemeinen erzeugt bei der Einwirkung der Haloidverbindungen des Methyls auf Ammoniak, oder auf bereits theilweise substituirte Ammoniake.

Methylamin: $\Theta H_5 N$ $\left.\begin{matrix}\Theta H_3'\\ H\\ H\end{matrix}\right\} N$ oder $\left\{\begin{matrix}\Theta H_3\\ NH_2\end{matrix}\right.$

Methylamin.

Man erhält das Methylamin zunächst durch Einwirkung von Brommethyl auf Ammoniak bei höherer Temperatur und im zugeschmolzenen Rohre:

$$\left.\begin{matrix}\Theta H_3'\\ Br\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix}H\\ Br\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\Theta H_3'\\ H\\ H\end{matrix}\right\} N$$

Brommethyl Ammoniak Bromwasserstoffsäure Methylamin

Das Methylamin ist das löslichste aller bekannten Gase.

Coërcibles, farbloses Gas von durchdringend ammoniakalischem Geruch und stark alkalischer Reaction. Bis unter 0^0 abgekühlt, zu einer Flüssigkeit condensirbar, brennbar, von 1,08 specif. Gew. Das Methylamin ist das löslichste aller bekannten Gase; Wasser absorbirt davon bei + 12° C. sein 1150faches Volumen. Die Lösung riecht wie das Gas, schmeckt kaustisch, reagirt stark alkalisch und neutralisirt Säuren vollständig. Mit Salzsäuregas giebt das Methylamingas dicke, weisse Nebel, ganz so wie Ammoniak und vereinigt sich damit zu salzsaurem Methylamin. Kalium, in dem Gas erhitzt, verwandelt sich in Cyankalium unter Abscheidung von Wasserstoff.

Hierdurch, durch seine Brennbarkeit und durch seine Zersetzung in Cyanwasserstoffsäure, Methylwasserstoff, Wasserstoff und Cyanammonium, beim Durchleiten durch ein glühendes Porzellanrohr, unterscheidet sich das Methylamin vom Ammoniak.

Das Methylamin ist wie das Ammoniak eine sehr starke Salzbase, die mit Säuren Salze von dem Typus der Ammoniaksalze bildet. Gegen eine grosse Anzahl von Metalloxyden verhält sich die wässerige Lösung des Methylamins wie Ammoniak: in seinem Verhalten gegen Reagentien zeigt es nur folgende Unterschiede vom Ammoniak: In Nickel-, Kobaltoxydul- und Kadmiumlösungen bewirkt Methylamin einen Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht auflöst.

Salze des Methylamins.

Die Salze des Methylamins sind leicht löslich, zum Theil sogar zerfliesslich. Alle sind flüchtig.

Mit einer concentrirten Auflösung von Platinchlorid geben Methylaminsalze einen orangegelben krystallinischen Niederschlag von Methylamin-Platinchlorid: $(\Theta H_5 N,\ HCl)_2 PtCl_4$, der in heissem Wasser löslich, in Al-

kohol aber unlöslich ist. Auch ein Methylamin-Goldchlorid kann dargestellt werden. Mit Platinchlorür giebt das Methylamin ähnliche Platinbasen, wie das Ammoniak selbst.

Das chlorwasserstoffsaure Methylamin, $\Theta H_5 N, HCl$, krystallisirt in zerfliesslichen, grossen, farblosen Blättern, die in absolutem Alkohol löslich sind (Unterschied von Chlorammonium). Das schwefelsaure und salpetersaure Salz sind ebenfalls in Wasser leicht löslich und krystallisirbar. Das salpetrigsaure Methylamin zerfällt beim Kochen seiner schwach sauren Lösung in Methylalkohol, Stickstoff und Wasser: ($\Theta H_5 N, HN\Theta_2 = \Theta H_4 \Theta + 2N + H_2\Theta$).

Kali entwickelt aus den Methylaminsalzen Methylamin.

Methylamin wird ausser durch die an die Spitze gestellte typische Reaction noch erhalten durch die Einwirkung von Wasserstoff in *statu nascendi* auf Blausäure ($\Theta NH + 4H = \Theta H_5 N$), durch Behandlung von Cyan- oder Cyanursäure-Methyläther mit Kali: Sonstige Bildungsweisen.

$$\Theta_2 H_3 N\Theta + 2\,KH\Theta = K_2\Theta\Theta_3 + \Theta H_5 N$$

Cyansäure-methyläther	2 Mol. Kalihydrat	Kohlensaures Kali	Methylamin

durch Erhitzen endlich verschiedener Alkaloide wie Caffeïn, Theobromin, Kreatinin, Morphin und Codeïn mit Kali.

Methylamin findet sich ausserdem unter den Producten der trockenen Destillation der Knochen, des essigsauren Kalks und soll auch im Steinkohlentheer enthalten sein. Bei der Einwirkung von Salmiak auf Methylalkohol bei 300° C. erhält man Chlormethylamin.

Bei der Darstellung des Methylamins leitet man das auf die eine oder andere Weise entwickelte Methylamin (am besten durch Kochen von cyansaurem Methyloxyd mit Kali) bei guter Abkühlung in eine Wasser enthaltende Vorlage, sättigt mit Salzsäure, dampft zur Trockne ab, nimmt den Rückstand mit absolutem Alkohol auf und bringt zur Krystallisation. Das erhaltene salzsaure Methylamin wird gut getrocknet, mit dem doppelten Gewichte Aetzkalk gemengt und erhitzt. Das übergehende Gas wird über Quecksilber aufgefangen. Darstellung.

Dimethylamin: $\Theta_2 H_7 N$, $\left.\begin{matrix}\Theta H_3{}'\\ \Theta H_3{}'\\ H\end{matrix}\right\}N$ oder $\left\{\begin{matrix}\Theta H_3\\ NH\\ \Theta H_3\end{matrix}\right.$ =

entsteht bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Methylamin. Schematisch: Dimethylamin.

$$\left.\begin{matrix}\Theta H_3{}'\\ J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\Theta H_3{}'\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}\Theta H_3{}'\\ \Theta H_3{}'\\ H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H\\ J\end{matrix}\right\}$$

Jodmethyl	Methylamin	Dimethylamin	Jodwasserstoffsäure

In Wirklichkeit verläuft aber die Reaction dabei nicht so glatt, sondern es werden dabei Nebenproducte gebildet. Vortheilhafter erhält man es durch Einwirkung von Kalk auf schwefligsaures Aldehyd-Ammoniak, oder durch Erhitzen des letzteren für sich auf 150° bis 160° C. im zugeschmolzenen Rohr.

Dimethylamin.

Das Dimethylamin ist dem Methylamin sehr ähnlich. Es ist ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, zwischen — 10° bis — 15° C. siedend, brennbar, und besitzt einen äusserst starken ammoniakalischen Geruch.

Das salzsaure Salz ist ebenfalls zerfliesslich, das Dimethylaminplatinchlorid gelb und in Wasser schwer löslich.

Trimethylamin:

$$\Theta_3 H_9 N, \quad \left.\begin{matrix}\Theta H_3{}'\\ \Theta H_3{}'\\ \Theta H_3{}'\end{matrix}\right\} N \text{ oder } \left\{\begin{matrix}\Theta H_3\\ N \Theta H_3\\ \Theta H_3\end{matrix}\right. =$$

bildet sich bei der Behandlung von Dimethylamin mit Jodmethyl:

$$\left.\begin{matrix}\Theta H_3{}'\\ J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\Theta H_3{}'\\ \Theta H_3{}'\\ H\end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix}\Theta H_3{}'\\ \Theta H_3{}'\\ \Theta H_3{}'\end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix}H\\ J\end{matrix}\right\}$$

Jodmethyl — Dimethylamin — Trimethylamin — Jodwasserstoff

aber auch auf mehrfach andere Weise (s. unten).

Trimethylamin.

Farbloses, nach Häringslake riechendes, in Wasser leicht lösliches Gas von stark alkalischer Reaction. Die wässerige Lösung schmeckt bitterlich, bläut geröthetes Lackmus und besitzt den Geruch des Gases.

Das Trimethylamin bildet mit Säuren leicht lösliche Salze. Das salzsaure Trimethylamin ist zerfliesslich, löslich in Alkohol und giebt mit Platinchlorid gelbes Trimethylaminplatinchlorid.

Trimethylamin-Alaun.

Wird eine wässerige Lösung von schwefelsaurem Trimethylamin mit einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde vermischt, so bildet sich ein dem Ammoniak-Alaun entsprechender Trimethylamin-Alaun in grossen, dem gewöhnlichen Alaun ähnlichen octaëdrischen Krystallen.

Vorkommen.

Das Trimethylamin findet sich in grosser Menge in der sogenannten Häringslake, es wurde ausserdem im Kraute von *Chenopodium Vulvaria*, den Blüthen von *Crataegus oxyacantha*, *Crataegus monogyna*, *Pyrus communis* und *Sorbus aucuparia*, in *Secale cornutum*, im Knochenöl, Steinkohlentheeröl, im Spiritus alter anatomischer Präparate, im Menschenharn und im Kalbsblute nachgewiesen. Bei *Crataegus oxyacantha* und *Chenopodium Vulvaria* dunstet das Trimethylamin beständig von dem Blüthenboden und den Blättern dieser Pflanzen ab. Auch unter den Destillationsproducten des Guano, im Safte der Runkelrübenblätter und in gefaulter Hefe hat man es nachgewiesen.

Darstellung.

Aus der Lake gesalzener Häringe gewinnt man das Trimethylamin, indem man dieselbe mit Aetzkali der Destillation unterwirft, das mit Salzsäure neutralisirte Destillat im Wasserbade abdampft, den Rückstand mit Weingeist von 90 Proc. behandelt, der viel Salmiak ungelöst lässt, den weingeistigen Auszug verdampft und mit Aetzkali in einer Retorte erhitzt. Das übergehende Trimethylamin lässt man von Wasser absorbiren. — Künstlich bildet es sich bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Dimethylamin.

Digitized by Google

Behandelt man Trimethylamin mit Jodmethyl, oder lässt man Ammoniak auf überschüssiges Jodmethyl einwirken, so treten die Moleküle des Trimethylamins und Jodmethyls zu einer theoretisch sehr interessanten Verbindung zusammen, zu: Tetramethyliumjodür.

Tetramethylium-Jodür, $(\mathrm{CH_3})_4\,\mathrm{NJ}$ oder $(\mathrm{CH_3})_3\,\mathrm{N}, \mathrm{CH_3\,J}$, welche als Ammoniumjodür betrachtet werden kann, in welchem die 4 Atome Wasserstoff durch 4 Atome Methyl ersetzt sind.

Das Tetramethyliumjodür bildet in Wasser schwierig, in Alkohol und Aether kaum lösliche Krystalle.

Behandelt man Tetramethyliumjodür mit Silberoxyd, so wird Jodsilber abgeschieden und es entsteht

Tetramethyliumoxydhydrat, $(\mathrm{CH_3})_4\,\mathrm{NHO}$, nach der Formelgleichung:

$$(\mathrm{CH_3})_4\,\mathrm{NJ} + \mathrm{AgHO} = (\mathrm{CH_3})_4\,\mathrm{NHO} + \mathrm{AgJ}$$

Das Tetramethyliumoxydhydrat oder Tetramethyliumhydroxyd stellt eine zerfliessliche weisse, stark alkalisch reagirende, bitter und zugleich kaustisch schmeckende Krystallmasse dar, welche an der Luft begierig Wasser und Kohlensäure anzieht und nichtflüchtig ist. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Bildung von Trimethylamin. Tetramethyliumoxydhydrat.

Das Tetramethyliumjodür besitzt ferner die merkwürdige Eigenschaft, sich noch mit 2, resp. 5 Atomen Jod zu Tetramethyliumtri- und -pentajodid zu vereinigen.

Auf die theoretische Bedeutung dieser merkwürdigen Verbindungen gehen wir weiter unten ein.

5. *Uebertragung des Methyls in das Molekül des Phosphorwasserstoffs.*

Phosphorbasen des Methyls. Durch die Einwirkung von Phosphorcalcium auf Chlormethyl und ebenso durch die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Zinkmethyl bilden sich in hohem Grade interessante flüchtige phosphorhaltige Körper, die die schlagendsten Analogien mit den Ammoniak- und Ammoniumbasen darbieten und sich, ebenso wie letztere vom Typus Ammoniak und Ammoniak-Wasser, vom Typus Phosphorwasserstoff und Phosphorwasserstoff-Wasser, durch Substitution des Wasserstoffs durch Methyl ableiten lassen. Die Existenz dieser Verbindungen ist gerade deshalb so wichtig, weil dadurch der Parallelismus der Verbindungen des Phosphors und des Stickstoffs in einer früher nicht geahnten Weise beleuchtet wird. Allgemeine Betrachtungen über die Phosphorbasen.

Sowie wir demnach unter Ammoniakbasen basische Verbindungen von dem Charakter des Ammoniaks verstehen, die aus dem Ammoniak durch Substitution von H durch Alkoholradicale entstehen, sowie unter Ammoniumbasen Ammoniumoxydhydrat, in dem der Wasserstoff durch Alkoholradicale vertreten ist, so verstehen wir unter Phosphorbasen Körper von basischen, dem Ammoniak ähnlichen Eigenschaften, die sich aus den Typen:

Digitized by Google

$$\left.\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right\}P \quad \text{und} \quad \left.\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right\}P \; \left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}\Theta$$

Phosphorwasserstoff — Phosphorwasserstoff-Wasser

in ganz analoger Weise durch Substitution des Wasserstoffs durch Alkoholradicale ableiten lassen.

Die Fähigkeit des Stickstoffs, durch Phosphor und andere ihm ähnliche Elemente in gewissen Verbindungen vertreten zu werden, ergiebt sich ausserdem aus der merkwürdigen Thatsache, dass Verbindungen darstellbar sind, die vom Typus

$$\left.\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right\}N \; \left.\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right\}P \quad = \quad \left.\begin{array}{l}H_2\\H_2\\H_2\end{array}\right\}NP$$

abgeleitet werden müssen, also vom Typus Ammoniak secundäre Form, in welchem die Hälfte des Stickstoffs durch Phosphor vertreten ist.

Diese Phosphorbasen sind im Allgemeinen flüchtige Oele von scharf ausgesprochenem eigenthümlichen Geruch und stark basischem Charakter, die in ihrem chemischen Verhalten und in ihren Verbindungen, die vollkommenste Analogie mit den Ammoniak- und Ammoniumbasen zeigen.

Trimethylphosphin: $\Theta_3 H_9 P$, $\left.\begin{array}{l}\Theta H_3'\\\Theta H_3'\\\Theta H_3'\end{array}\right\}P$ oder $\left\{\begin{array}{l}\Theta H_3\\P\Theta H_3\\\Theta H_3\end{array}\right.$

Trimethylphosphin. Diese dem Trimethylamin völlig analoge Base erhält man bei der Einwirkung von Phosphorchlorür auf die weiter unten zu beschreibende Zinkverbindung des Methyls: auf Methylzink nach der Gleichung:

$$3\left(Zn''\left\{\begin{array}{l}\Theta H_3'\\\Theta H_3'\end{array}\right.\right) + 2\,PCl_3 = 2\left(\left.\begin{array}{l}\Theta H_3'\\\Theta H_3'\\\Theta H_3'\end{array}\right\}P\right) + 3\,(Zn''Cl_2)$$

3 Mol. Zinkmethyl — 2 Mol. Phosphorchlorür — 2 Mol. Trimethylphosphin — 3 Mol. Chlorzink

als eine farblose, durchsichtige leicht bewegliche Flüssigkeit, das Licht stark brechend, von unerträglichem Geruch, in Wasser unlöslich und darauf schwimmend. Ihr Siedepunkt liegt zwischen 40° bis 42°C. An der Luft raucht sie und entzündet sich leicht. Bei der Destillation des Trimethylphosphins bekleiden sich die Wände der Retorte mit Krystallen, welche aus Trimethylphosphinoxyd bestehen.

Obwohl ohne alkalische Reaction, ist das Trimethylphosphin in seinem Verhalten zu Säuren doch als eine starke Base charakterisirt. Mit Säuren verbindet es sich unter starker Wärmeentwickelung zu krystallisirbaren Salzen.

Das chlorwasserstoffsaure Trimethylphosphin giebt mit Platinchlorid eine orangegelbe Doppelverbindung von Trimethylphosphin-Platinchlorid: $2(C_3H_9P, HCl), PtCl_4$.

Das Trimethylphosphin verhält sich wie ein ungesättigtes Molekül, wie ein zweiatomiges Radical, es vermag nämlich noch 1 Atom zweiwerthiger Elemente, wie Sauerstoff oder Schwefel, oder 2 Atome einwerthiger Elemente, wie Chlor, Brom etc. aufzunehmen, und liefert so die gesättigten Moleküle:

$P(CH_3')_3O''$ = Trimethylphosphinoxyd
$P(CH_3')_3S''$ = Trimethylphosphinsulfid
$P(CH_3')_3Se''$ = Trimethylphosphinselenid
$P(CH_3')_3Cl_2$ = Trimethylphosphinchlorid

Behandelt man Trimethylphosphin mit Jodmethyl, so verhält es sich ganz analog dem Trimethylamin; je 1 Mol. Trimethylamin und 1 Mol. Jodmethyl addiren sich zu

Tetramethylphosphoniumjodür: $(CH_3')_4PJ$, welches mit Silberoxyd behandelt, nach der Gleichung:

$$(CH_3')_4PJ + AgHO = AgJ + (CH_3')_4PHO$$

Tetramethylphoshphoniumhydroxyd: $(CH_3')_4PHO$ liefert.
(Phosphomethyliumoxydhydrat)

Sehr stark kaustische, zerfliessliche Masse von dem Charakter der Kalilauge. Verbindet sich mit Säuren, mit Platin- und Goldchlorid.

Das Phosphomethyliumoxydhydrat zersetzt sich beim Erhitzen in Trimethylphosphinoxyd und Methylwasserstoff oder Grubengas: **Phosphomethyliumoxydhydrat.**

$$(CH_3')_4PHO = P(CH_3')_3O + CH_4$$

Auch ein dem flüssigen Phosphorwasserstoff PH_2 correspondirendes Phosphodimethyl $P(CH_3')_2$, typisch $\left.\begin{matrix}P(CH_3')_2\\P(CH_3')_2\end{matrix}\right\}$ ist dargestellt. Es ist eine selbstentzündliche Flüssigkeit und verhält sich dem Kakodyl ähnlich.

Metallverbindungen des Methyls.

Allgemeines über die Metallverbindungen der Alkoholradicale.

Den obigen Methylverbindungen schliessen sich enge arsen- und antimonhaltige Methylverbindungen an, ferner gewisse Verbindungen des Methyls mit ausgesprochenen Metallen, sowie endlich mit Bor, Silicium und Tellur. Derartige Verbindungen der Alkoholradicale mit Metallen werden auch wohl als Organometalle bezeichnet und sind von hoher theoretischer Bedeutung. Sie sind nämlich vortrefflich geeignet, die Werthigkeit der Metalle und ähnlicher Elemente zu messen. Betrachtet man das Verhalten dieser eigenthümlichen Verbindungen näher, so findet man, dass sie zum Theil den Charakter gesättigter Moleküle besitzen, d. h. unfähig sind, weitere Elemente zu binden, zum Theil aber wahre Radicale (Metallradicale) darstellen, welche O, S, Cl, Br und andere Elemente aufzunehmen vermögen. Sie erscheinen als gesättigte Moleküle, wenn sämmtliche Verwandtschaftseinheiten der Metalle und ähnlicher Elemente durch die Bindung von Methyl und anderen Alkoholradicalen befriedigt sind; sie erscheinen als ungesättigte Moleküle: als Radicale, wenn noch freie Verwandtschaftseinheiten übrig sind. Dies lehrt denn auch die Erfahrung.

K, Na, Li sind bekanntlich einwerthige Metalle; bezeichnen wir mit R' ein beliebiges einwerthiges Element oder ein einwerthiges Alkohol-

Digitized by Google

radical, so ist die allgemeine Formel der gesättigten Verbindungen der Alkalimetalle

$$K'R'$$
$$Na'R'$$
$$Li'R'$$

In der That lassen sich derartige Moleküle nicht mit weiteren Elementen oder Radicalen vereinigen. Die Verbindung $Na'\text{Ɵ}H_3'$: Natriummethyl, ist eine gesättigte.

Die zweiwerthigen Metalle Zn'', Hg'', Mg'' dagegen bilden gesättigte Verbindungen nach der allgemeinen Formel:

$$Zn'' \; R_2'$$
$$Mg'' \; R_2'$$
$$Hg \; R_2'$$

Die Verbindungen dieser Metalle mit Methyl:

$$Zn'' (\text{Ɵ}H_3')_2 = \text{Zinkmethyl}$$
$$Hg'' (\text{Ɵ}H_3')_2 = \text{Mercurodimethyl}$$
$$Mg''(\text{Ɵ}H_3')_2 = \text{Magnesiummethyl}$$

besitzen in der That nicht den Charakter von Radicalen. Dagegen lässt sich eine Verbindung des Quecksilbers mit Methyl darstellen, das Mercuromethyl, $Hg''\text{Ɵ}H_3'$, welche ein einatomiges Radical darstellt, d. h. es ist fähig noch ein Atom Chlor, Brom etc. aufzunehmen; es ist eine ungesättigte Quecksilberverbindung.

Zu den vierwerthigen Metallen zählt das Zinn Sn^{IV} (118). Den zwei Chlorverbindungen dieses Metalls: dem Zinnchlorür und Zinnchlorid, entsprechen wirklich auch zwei Methylverbindungen:

$$Sn^{IV}Cl_2 = \text{Zinnchlorür} \qquad Sn^{IV}(\text{Ɵ}H_3')_2 = \text{Zinndimethyl}$$
$$Sn^{IV}Cl_4 = \text{Zinnchlorid} \qquad Sn^{IV}(\text{Ɵ}H_3')_4 = \text{Zinntetramethyl}$$

von welchen die erste ein zweiatomiges Radical darstellt, während die letztere die Fähigkeit, weitere Elemente oder Radicale aufzunehmen, nicht mehr besitzt.

Betrachtungen über die Valenz der Stickstoffgruppe.

Was die von uns bisher als dreiwerthig bezeichneten Elemente: Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon anbelangt, so macht ihr eigenthümliches Verhalten es nöthig, entweder anzunehmen, dass dieselben unter Umständen auch fünfwerthig fungiren können, oder aber man muss annehmen, dass ihre Verbindungen, als solche dreiwerthiger Elemente: $R'''R_3'$, durch molekulare Anlagerung noch mit 2 einatomigen Elementen, oder Radicalen sich vereinigen können.

Die Elemente dieser Gruppe würden daher Verbindungen von zwei Sättigungsverhältnissen liefern, nämlich

$$R''''' \; R_3' \text{ und } R''''' \; R_5'$$

oder

$$R''' \; R_3' \text{ und } R''' \; R_3' + R_2'$$

Dem ersten Sättigungsverhältniss entsprechen die Verbindungen:

$$\left.\begin{array}{l} NH_3 = \text{Ammoniak} \\ PH_3 = \text{Phosphorwasserstoffgas} \\ AsH_3 = \text{Arsenwasserstoff} \\ SbH_3 = \text{Antimonwasserstoff} \end{array}\right\} \text{oder Chlorüre}$$

Ferner:

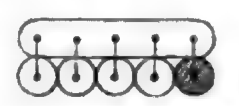
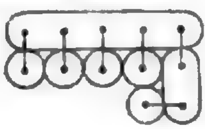
$$N(\text{Ɵ}H_3')_3 = \text{Trimethylamin}$$
$$P(\text{Ɵ}H_3')_3 = \text{Trimethylphosphin}$$
$$As(\text{Ɵ}H_3')_3 = \text{Trimethylarsin}$$
$$Sb(\text{Ɵ}H_3')_3 = \text{Trimethylstibin}$$

Dem zweiten Sättigungsverhältnisse dagegen:

Digitized by Google

NH_4Cl' oder NH_3, HCl = Chlorammonium
$N(\Theta H_3')_4 J$ oder $N(\Theta H_3')_3$, HJ = Tetramethyliumjodür
$P(\Theta H_3')_4 J$ oder $P(\Theta H_3')_3$, HJ = Tetramethylphosphoniumjodür
$As(\Theta H_3')_4 J$ oder $As(\Theta H_3')_3$, HJ = Tetramethylarsoniumjodür
$Sb(\Theta H_3')_4 J$ oder $Sb(\Theta H_3')_3$, HJ = Tetramethylstiboniumjodür

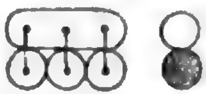
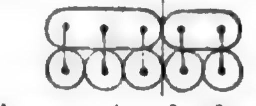
Betrachten wir die genannten Elemente von wechselnder Valenz, d. h. bald drei- bald fünfwerthig, so gewinnen die Verbindungen von dem Sättigungsverhältniss R''''' R_5' folgende graphische Gestalt:

 und 

z. B. Chlorammonium — Ammoniumhydroxyd
oder Tetramethyliumjodür — Tetramethyliumhydroxyd

worin ⊙ ein einatomiges Element oder Radical bedeutet.

Halten wir aber an der Dreiwerthigkeit fest, so müssen diese Verbindungen wie folgt graphisch dargestellt werden:

z. B. Chlorammonium — Ammoniumhydroxyd
Tetramethyliumjodür — Tetramethyliumhydroxyd

worin ● Chlor bedeutet.

Für letztere Ansicht wird die grosse Unbeständigkeit der dem Sättigungsverhältniss R, R_5' entsprechenden Verbindungen, der Umstand, dass sie sich bei gelindem Erwärmen schon zersetzen, oder beim Uebergang in den gasförmigen Zustand die Erscheinung der Dissociation (vergl. S. 483 Bd. I 3te Aufl.) zeigen (so zerfällt Chlorammonium beim Uebergang in Dampf in Ammoniak- und Salzsäuredampf), endlich die sonst so ausgesprochene Dreiwerthigkeit des Stickstoffs geltend gemacht, für erstere Ansicht spricht der gewichtige Umstand, dass gerade die Theorie der chemischen Structur hier völlig im Stiche lässt, denn wenn Ammoniak und Chlorwasserstoff, Ammoniak und Wasser wirklich in sich gesättigte Moleküle sind, die keine ungesättigten Verwandtschaftseinheiten enthalten, so ist nicht einzusehen, durch was die molekulare Anlagerung des Ammoniaks an Chlorwasserstoff im Salmiak, des Ammoniaks an Wasser im Ammoniumhydroxyd bedingt wird; es ist dann eine Ursache des Zusammenhangs in keiner Weise ersichtlich und motivirt.

Es ist erwähnenswerth, dass die ungesättigten Verbindungen der Metalle mit Alkoholradicalen stärkere Affinitäten zeigen, wie die Metalle selbst, so entzündet sich Arsendimethyl $As(\Theta H_3')_2$ an der Luft von selbst, während das Arsen sich bekanntlich nur langsam und oberflächlich oxydirt.

Die Bildungsweisen der Metallverbindungen der Alkoholradicale sind sehr mannigfache. Bildungsweisen.

Der allgemeinste Weg zur Darstellung der metallhaltigen Verbindungen der Alkoholradicale ist der, auf die Jodverbindungen der Alkoholradicale Legirungen der betreffenden Metalle mit Kalium oder Natrium, oder die Chlorüre der betreffenden Metalle auf die Zinkverbindung der Alkoholradicale einwirken zu lassen.

So giebt Antimonkalium und Jodäthyl Triäthylstibin und Jodkalium:

$$SbK_3 + 3(\Theta_2H_5'J) = 3KJ + 3(\Theta_2H_5'), Sb$$

Antimonkalium — Jodäthyl — Jodkalium — Triäthylstibin

Digitized by Google

Arsenchlorür und Zinkmethyl setzen sich um in Trimethylarsin und Chlorzink:

$$3\left(Zn\begin{cases}\Theta H_3'\\ \Theta H_3'\end{cases}\right) + 2\left(\begin{matrix}Cl\\ Cl\\ Cl\end{matrix}\Bigg\} As\right) = 2\left(\begin{matrix}\Theta H_3'\\ \Theta H_3'\\ \Theta H_3'\end{matrix}\Bigg\} As\right) + 3\left(Zn\begin{cases}Cl\\ Cl\end{cases}\right)$$

3 Mol. Zinkmethyl 2 Mol. Arsenchlorür 2 Mol. Trimethylarsin 3 Mol. Chlorzink

Wir wollen nun zunächst die der Stickstoffgruppe zugehörigen Elemente Arsen und Antimon in ihren, denen des Stickstoffs und Phosphors analogen Beziehungen zu den Alkoholradicalen betrachten und daran, nach der Werthigkeit der Elemente, die übrigen Methylverbindungen anschliessen.

Methyl und Arsen.

Arsenmethyle.

Nach den oben gegebenen Betrachtungen sind folgende Verbindungen des Arsens mit Methyl möglich:

$As(\Theta H_3')$ = Arsenmonomethyl
$As(\Theta H_3')_2$ = Arsendimethyl
$As(\Theta H_3')_3$ = Arsentrimethyl
$As(\Theta H_3')_4$ = Arsentetramethyl
} Radicale, ungesättigt im Verhältniss zu $As' R_5'$

Die Verbindungen $As(\Theta H_3')_2$ und $As(\Theta H_3')_3$ sind wirklich isolirt; von $As(\Theta H_3')$ und $As(\Theta H_3')_4$ Verbindungen bekannt.

Arsenmonomethyl.

Arsenmonomethyl: $As(\Theta H_3')$ ist im freien Zustande nicht bekannt. Die Formeln seiner dargestellten Verbindungen sind:

Arsenmonomethylbichlorid . . .	$As(\Theta H_3')Cl_2$	Sättigungsverhältniss $As R_3'$
Arsenmonomethyloxyd	$As(\Theta H_3')\Theta''$	
Arsenmonomethylsulfid	$As(\Theta H_3')S''$	
Arsenmonomethyltetrachlorid .	$As(\Theta H_3')Cl_4$	Sättigungsverhältniss $As R_5'$
Arsenmonomethylsäure	$As(\Theta H_3')\Theta_2'' + H_2\Theta$	

Das Arsenmonomethyloxyd krystallisirt in farblosen, in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht löslichen Prismen, reagirt neutral und besitzt einen unangenehmen Geruch. Es verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen.

Das Arsenmonomethylbichlorid ist eine schwere, die Schleimhäute heftig afficirende, in Wasser ohne Zersetzung lösliche Flüssigkeit.

Die Arsenmonomethylsäure, sauer schmeckende blätterige Krystalle, ist zweibasisch und treibt die Kohlensäure aus Carbonaten aus.

Arsenmonomethylbichlorid entsteht beim Erwärmen von Arsendimethylchlorid und bei der Einwirkung von Salzsäure auf Arsendimethylsäure:

$$As(\Theta H_3')_2\Theta(\Theta H) + 3HCl = As(\Theta H_3')Cl_2 + (\Theta H_3')Cl + 2H_2\Theta$$

Arsendimethylsäure — Arsenmonomethylbichlorid — Chlormethyl

Durch Behandlung mit kohlensaurem Kali und Wasser geht es in Arsenmonomethyloxyd über: $As(\Theta H_3')Cl_2 + H_2\Theta = As(\Theta H_3')\Theta + 2HCl$.

Durch Behandlung mit Silberoxyd und Wasser in arsenmonomethylsaures Silber: $As(\Theta H_3')\Theta(\Theta Ag)_2$, durch Behandlung endlich einer auf — 10° erkalteten Mischung von Kohlenstoffsulfid mit Chlor in Arsenmonomethyltetrachlorid.

Digitized by Google

Arsendimethyl. Kakodyl: $\mathrm{As(CH_3')_2}$ oder $\left\{\begin{matrix}\mathrm{As(CH_3')_2}\\ \mathrm{As(CH_3')_2}\end{matrix}\right.$

Arsendimethyl.

Dieser Körper verhält sich vollkommen wie ein Radical und war das erste Beispiel eines metallhaltigen Alkoholradicals. Er verbindet sich mit Θ, S, Cl, Br etc. ganz nach Art der Metalle. Den Namen Kakodyl von *κακός* und *ὕλη* hat er wegen seines furchtbar stinkenden Geruchs und seiner giftigen Eigenschaften erhalten.

Das Kakodyl findet sich in der, unter dem Namen Cadet's rauchende Flüssigkeit oder Alkarsin bekannten Flüssigkeit, welche bei trockner Destillation von essigsauren Alkalien mit arseniger Säure erhalten wird.

Das reine Arsendimethyl oder Kakodyl ist eine wasserhelle, höchst ekelhaft riechende Flüssigkeit, welche bei 170° C. siedet. Bei — 5° C. wird sie fest und bildet dann quadratische glänzende Prismen. An der Luft raucht sie und entzündet sich von selbst unter Verbreitung dicker weisser Dämpfe. Auch in Chlorgas entzündet sich das Kakodyl. Es ist schwerer als Wasser und darin wenig löslich, in Alkohol und Aether aber ist es leicht löslich. In hoher Temperatur zerfällt es in metallisches Arsen, Grubengas und Aethylen:

$$2\,[\mathrm{As(CH_3')_2}] = 2\,\mathrm{As} + 2\,\mathrm{CH_4} + \mathrm{C_2H_4}$$

Darstellung.

Das Arsendimethyl erhält man durch längeres Erhitzen des Kakodylchlorürs mit Zinkspähnen in einer Atmosphäre von Kohlensäure. Das sich dabei bildende Chlorzink wird durch Kochen mit Wasser aus der erstarrten Masse ausgezogen und das sich abscheidende Kakodyl über Aetzkalk getrocknet, in einer Kohlensäure-Atmosphäre destillirt und durch Rectification gereinigt. Auch bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Arsennatrium wird es gebildet.

Das Kakodyl hat sehr starke Affinitäten und geht zahlreiche Verbindungen ein. Nachstehende Tabelle giebt eine Uebersicht der wichtigeren bisher dargestellten Kakodylverbindungen mit ihren Sättigungsverhältnissen.

Schema der Kakodylverbindungen.

Kakodyloxyd	$= \left.\begin{matrix}\mathrm{As(CH_3')_2}\\ \mathrm{As(CH_3')_2}\end{matrix}\right\}\Theta$	Sättigungsverhältniss $\mathrm{As\,R_3'}$
Kakodylsulfid	$\left.\begin{matrix}= \mathrm{As(CH_3')_2}\\ = \mathrm{As(CH_3')}\end{matrix}\right\}\mathrm{S}$	
Kakodylchlorür	$= \mathrm{As(CH_3')_2Cl}$	
Kakodylbromür	$= \mathrm{As(CH_3')_2Br}$	
Kakodyljodür	$= \mathrm{As(CH_3')_2J}$	
Kakodylfluorür	$= \mathrm{As(CH_3')F}$	
Kakodylsäure	$= \mathrm{As(CH_3')_2\Theta(\Theta H)}$	$\mathrm{As\,R_5'}$
Kakodylchlorid	$= \mathrm{As(CH_3')_2Cl_3}$	

Aus dieser Zusammenstellung folgt, dass sich das Kakodyl bald wie ein einatomiges (gegenüber dem Sättigungsverhältniss $\mathrm{As\,R_3'}$) bald wie ein dreiatomiges Radical verhält (gegenüber dem Sättigungsverhältniss $\mathrm{As\,R_5'}$).

Eigenschaften der wichtigeren Kakodylverbindungen.

Kakodyloxyd bildet sich durch Oxydation des Kakodyls bei langsamem Luftzutritt, durch Reduction der Kakodylsäure mittelst phosphoriger Säure und bei der Destillation arseniger Säure mit essigsaurem Kali (Alkarsin). Die letztere Reaction, welche den Ausganspunkt für die Darstellung der Kakodylverbindungen bildet, erfolgt nach der Gleichung:

$$4\,(C_2H_3K\Theta_2) + As_2\Theta_3 = As_2(CH_3)_4\Theta + 2\,(K_2C\Theta_3) + 2\,C\Theta_2$$

4 Mol. Essigsaures Kali	Arsenige Säure	Kakodyloxyd	2 Mol. Kohlensaures Kali	

Es ist eine höchst giftige, stinkende, schwere, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, die an der Luft von selbst unter Entwickelung starker Dämpfe verbrennt, bei 150° C. siedet, bei — 23° C. krystallinisch erstarrt. Verbindet sich mit Säuren und mit Basen.

Kakodylsäure erhält man am besten durch Oxydation von unter Wasser befindlichem Kakodyloxyd mit Quecksilberoxyd, welch letzteres dabei zu Metall reducirt wird. Die Kakodylsäure krystallisirt in grossen, farblosen Prismen, schmeckt und reagirt sauer und ist geruchlos. Sie ist nicht giftig, in Wasser und Alkohol löslich. Verbindet sich mit Basen zu wohlcharakterisirten Salzen.

Kakodylsulfür und Kakodylsulfid sind höchst widrig riechende Verbindungen, von denen die erste eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit darstellt, während die zweite krystallisirbar ist. Sie bilden sich unmittelbar durch Zusammenbringen von Kakodyl und Schwefel.

Kakodylchlorür ist eine farblose Flüssigkeit von durchdringend reizendem Geruch. Kakodylchlorid bildet lange, farblose Krystalle, sich sehr leicht von selbst zersetzend. Aehnlich verhalten sich die Brom- und Jodverbindungen.

Arsentrimethyl.

Arsentrimethyl: C_3H_9As oder $\left.\begin{matrix}CH_3'\\CH_3'\\CH_3'\end{matrix}\right\}As$ oder $\left\{\begin{matrix}CH_3\\AsCH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$
(Trimethylarsin)

Farblose, leicht bewegliche flüchtige Flüssigkeit, sich direct mit Sauerstoff, Brom, Jod, Schwefel etc. verbindend, nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich.

Dieser Körper entsteht bei der Destillation von Arsenmethyliumjodür und bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf Arsenchlorür:

Seine leicht krystallisirenden Verbindungen sind:

Trimethylarsinoxyd . .	$As(CH_3')_3\Theta''$	Sättigungsverhältniss: AsR_5'
Trimethylarsinsulfid . .	$As(CH_3')_3S''$	
Trimethylarsinjodid . .	$As(CH_3')_3J_2$	
Trimethylarsinbromid .	$As(CH_3')_3Br_2$	

Behandelt man Trimethylarsin mit Jodmethyl, so addiren sich beide Moleküle zu:

Tetramethylarsoniumjodür: $(CH_3')_4AsJ$, farblose Krystalle, welches mit Silberoxyd behandelt, nach der Formelgleichung:

$$(CH_3')_4AsJ + AgH\Theta = (CH_3')_4AsH\Theta + AgJ$$

Tetramethylarsoniumhydroxyd.

Tetramethylarsoniumhydroxyd: $(CH_3')_4AsH\Theta$, liefert.

Starke, den kaustischen Alkalien vergleichbare ätzende Base, in leicht zerfliesslichen Tafeln krystallisirend.

Tetramethylarsoniumjodür bildet sich auch beim Erwärmen von

Jodmethyl mit Arsennatrium und bei der Behandlung von Jodmethyl mit Arsendimethyl.

Eine Betrachtung der nun abgehandelten Verbindungen des Methyls mit Arsen lehrt, dass je mehr die Anzahl der Methyle in selben zunimmt, desto elektro-positiver die Radicale werden. So ist die Arsenmonomethylsäure eine starke zweibasische Säure, die Arsendimethylsäure eine schwächere einbasische Säure, Trimethylarsinoxyd ein indifferentes Oxyd, Tetramethylarsoniumhydroxyd eine starke den kaustischen Alkalien vergleichbare Base.

Methyl und Antimon.

Die Zahl der bekannten Antimonmethylverbindungen beschränkt sich auf zwei dem Trimethylphosphin und dem Tetramethylphosphonium entsprechende. Stibmethyle.

Trimethylstibin $\mathrm{\Theta_3 H_9 Sb}$ oder $\left.\begin{matrix}\mathrm{\Theta H_3'}\\ \mathrm{\Theta H_3'}\\ \mathrm{\Theta H_3'}\end{matrix}\right\}\mathrm{Sb}$ oder $\left\{\begin{matrix}\mathrm{\Theta H_3}\\ \mathrm{Sb\Theta H_3}\\ \mathrm{\Theta H_3}\end{matrix}\right.$
(Antimontrimethyl)

Farblose, schwere Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, an der Luft rauchend, sich von selbst entzündend und mit weisser Flamme unter Abscheidung von Antimon verbrennend. In Wasser unlöslich, in Alkohol schwer, in Aether leicht löslich. Trimethylstibin.

Man erhält es, indem man wasserfreies Jodmethyl mit einem Gemenge von Antimonkalium und Quarzsand aus einem kleinen Kolben destillirt. Es tritt eine heftige Reaction ein, in Folge deren das überschüssige Jodmethyl sich verflüchtigt. Bei stärkerem Erhitzen destillirt das Trimethylstibin über. Die Zusammensetzung seiner Verbindungen ergiebt sich aus folgendem Schema:

Trimethylstibinoxyd	$\mathrm{Sb(\Theta H_3')_3,\ \Theta''}$	Sättigungsverhältniss $\mathrm{SbR_5'}$
Trimethylstibinsulfid . . .	$\mathrm{Sb(\Theta H_3')_3,\ S''}$	
Trimethylstibinchlorid . . .	$\mathrm{Sb(\Theta H_3')_3,\ Cl_2}$	
Trimethylstibinjodid . . .	$\mathrm{Sb(\Theta H_3')_3,\ J_2}$	
Trimethylstibinbromid . . .	$\mathrm{Sb(CH_3')_3,\ Br_2}$	

Verbindungen des Trimethylstibins.

Das Trimethylstibinoxyd ist eine wohlausgesprochene, mit Säuren Salze bildende zweisäurige Base.

Behandelt man Trimethylstibin mit Jodmethyl, so entsteht durch Addition nach der uns bereits bekannten Reaction:

Tetramethylstiboniumjodür, $\mathrm{(\Theta H_3')_4SbJ}$ oder $\mathrm{(\Theta H_3')_3SbHJ}$, welches grosse tafelförmige, in Wasser und Weingeist lösliche Krystalle von salzig-bitterem Geschmack darstellt. Behandelt man das Jodür mit Silberoxyd, so liefert es nach der bekannten Reaction:

Tetramethylstiboniumhydroxyd, $\mathrm{(\Theta H_3')_4SbH\Theta}$.
(Stibmethyliumoxydhydrat)

Dasselbe stellt eine krystallinische in Wasser leicht lösliche Masse dar, die sich den kaustischen Alkalien in allen Beziehungen ähnlich verhält. Es ist ätzend, die Haut schlüpfrig machend, an der Stibmethyliumoxydhydrat.

Luft unter Kohlensäureabsorption zerfliessend, nur bei vorsichtigem Erhitzen flüchtig. Es reagirt stark alkalisch, verbindet sich mit Säuren zu Salzen und treibt das Ammoniak aus seinen Salzen aus.

Die Verbindungen des Stibmethyliums zeigen die grösste Aehnlichkeit mit den correspondirenden Ammoniumverbindungen.

Die Verbindungen des Stibmethyliums gewähren durch ihre ausserordentliche Aehnlichkeit mit den entsprechenden Ammoniumoxydverbindungen ein besonderes Interesse. Die bis nun dargestellten Verbindungen sind folgende:

Stibmethyliumjodür	$Sb(ƟH_3')_4, J$
Stibmethyliumchlorür	$Sb(ƟH_3')_4, Cl$
Stibmethyliumplatinchlorid . . .	$Sb(ƟH_3')_4, Cl, PtCl_2$
Stibmethyliumoxydsalze . . .	$Sb(ƟH_3')_4, (ΘM)$

Stibmethyliumoxydsalze.

Die Stibmethyliumoxydsalze haben eine so grosse Aehnlichkeit mit den Kali- und Ammoniumoxydsalzen, dass es auf nassem Wege nicht leicht ist, sie von einander zu unterscheiden. Sie sind leicht löslich in Wasser, schmecken bitter und zersetzen sich erst über 140° C. erhitzt. Sie stossen dann einen weissen Dampf aus, der sich an der Luft entzündet. Das kohlensaure Salz ist zerfliesslich. Kali und Natron scheiden aus allen Salzen Stibmethyliumoxydhydrat aus, das einem in Salzsäure getauchten Glasstabe genähert, weisse Nebel bildet.

Stibmethyliumchlorür.

Das Stibmethyliumchlorür krystallisirt in Tafeln; seine Lösung mit Platinchlorid vermischt, giebt einen orangegelben, krystallinischen, in Alkohol und Aether unlöslichen Niederschlag von Stibmethylium-Platinchlorid.

In den Stibmethyliumverbindungen wird das Antimon durch die gewöhnlichen Reagentien nicht angezeigt, auch wirken sie weder giftig noch brechenerregend.

Methyl und einwerthige Metalle.

Von derartigen Verbindungen ist nur eine einzige und diese nur sehr unvollkommen gekannt, nämlich

Natriummethyl.

Methylnatrium, Natriummethyl, $Na(ƟH_3)$, welches bei der Einwirkung von Natrium auf in Aether gelöstes Zinkmethyl erhalten wird. Diese noch nicht völlig rein erhaltene Verbindung ist deshalb wichtig, weil sie sich mit Kohlensäure direct in essigsaures Natron umsetzt:

$$ƟH_3Na + ƟΘ_2 = Ɵ_2H_3NaΘ_2$$

Methyl und zweiwerthige Metalle.

Besondere Erwähnung verdienen die Verbindungen des Methyls mit Zink, Quecksilber und mit Magnesium.

Zinkmethyl, Methylzink, $Zn''(ƟH_3')_2$ oder $Zn''\begin{cases}ƟH_3'\\ƟH_3'\end{cases}$

Zinkmethyl.

Das Zinkmethyl ist als eine gesättigte Verbindung kein Radical. Es stellt eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit von durchdringend widerwärtigem Geruch dar, welche sich an der Luft von selbst entzündet und unter Bildung von wolligem Zinkoxyd mit grünlich blauer Flamme verbrennt. Das Zinkmethyl theilt zwar anderen brennbaren Gasen seine

Digitized by Google

Selbstentzündlichkeit nicht mit, damit gemengt verbrennen aber diese Gase erhitzt mit einer Flamme, aus der sich auf hineingehaltene kalte Körper schwarze Flecken von metallischem Zink absetzen. Seine Dämpfe sind sehr giftig.

Mit Wasser zerlegt es sich mit grosser Heftigkeit in Zinkoxyd und Methylwasserstoff:

$$Zn(\Theta H_3')_2 + H_2\Theta = Zn\Theta + 2\,\Theta H_4.$$

Das Zinkmethyl entsteht, wenn man Jodmethyl in einem zugeschmolzenen starken Glasrohre mit metallischem Zink längere Zeit bis auf 150° C. erhitzt. Hierbei bildet sich zuerst eine nichtflüchtige Verbindung: $Zn''\left\{\begin{matrix}\Theta H_3' \\ J\end{matrix}\right.$, welche bei stärkerem Erhitzen in Jodzink und Zinkmethyl zerfällt: Bildung.

$$2(Zn\Theta H_3'J) = ZnJ_2 + Zn(\Theta H_3')_2$$

Durch die Einwirkung von Stickoxydgas und von schwefliger Säure auf Zinkmethyl entstehen die Zinksalze eigenthümlicher noch nicht isolirter Säuren (Dinitromethylsäure und Methylodithionsäure), deren Constitution noch unbekannt ist.

Mit Quecksilber verbindet sich das Methyl in zwei Verhältnissen:

Mercuromethyl $Hg''(\Theta H_3')$
(Hydrargyromethyl)

Mercurodimethyl $Hg''(\Theta H_3')_2$
(Hydrargyrodimethyl)

Erstere Verbindung ist im freien Zustande nicht bekannt. Sie erscheint als ein ungesättigtes Molekül mit einer freien Verwandtschaftseinheit. Man kennt ihr Chlorid $Hg''(\Theta H_3')Cl$ und die Jodverbindung $Hg''(\Theta H_3')J$.

Das Mercurodimethyl ist eine farblose bei 95° C. siedende Flüssigkeit, welche nicht den Charakter eines Radicals besitzt. Quecksilbermethyle.

Mercuromethylchlorid und Mercurodimethyl können gewissermaassen als Sublimat betrachtet werden, in welchem die Hälfte oder alles Chlor durch Methyl substituirt ist.

Magnesiummethyl: $Mg''(\Theta H_3')_2$, ist eine leicht bewegliche, stark riechende, selbstentzündliche Flüssigkeit, welche sich mit Wasser sofort in Sumpfgas und Magnesia zersetzt. Magnesiummethyl.

Methyl und dreiwerthige Metalle oder metallähnliche Elemente.

Die Antimon- und Arsenmethyle haben wir als der Stickstoffgruppe zugehörig an die Phosphormethyle angeschlossen. Hier erwähnen wir als eines nicht in die Gruppe des Stickstoffs gehörigen, dreiwerthigen metallähnlichen Elementes des Bors:

Bortrimethyl: $Bo'''(\Theta H_3')_3$ oder $\left.\begin{matrix}\Theta H_3' \\ \Theta H_3' \\ \Theta H_3'\end{matrix}\right\}Bo$ oder $\left\{\begin{matrix}\Theta H_3 \\ Bo\,\Theta H_3 \\ \Theta H_3\end{matrix}\right.$ Bortrimethyl.

als ein farbloses Gas von durchdringend scharfem Geruch und 1,93 specif. Gewicht, welches sich bei + 10° unter einem Drucke von 3 Atmosphären zu einer farblosen leicht beweglichen Flüssigkeit verdichtet. Es ist selbstentzündlich und brennt mit glänzend grüner Flamme. Mit Sauerstoffgas gemischt explodirt es.

Die Bildung des Bormethyls erläutert nachstehende Gleichung:

$$2\left.\begin{matrix}\overset{\text{III}}{\mathrm{Bo}}\\ (\mathrm{C_2H_5'})_3\end{matrix}\right\}\Theta_3 + 3\left.\begin{matrix}\mathrm{CH_3'}\\ \mathrm{CH_3'}\end{matrix}\right\}\mathrm{Zn''} = 2\left.\begin{matrix}\mathrm{CH_3'}\\ \mathrm{CH_3'}\\ \mathrm{CH_3'}\end{matrix}\right\}\mathrm{Bo} + 3\left.\begin{matrix}\mathrm{Zn''}\\ (\mathrm{C_2H_5'})_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

2 Mol. borsaures Aethyl | 3 Mol. Zinkmethyl | 2 Mol. Bormethyl | 3 Mol. Zinkäthylat

Das Bormethyl verbindet sich mit Ammoniak und mit Metalloxyden. Die Verbindung mit Ammoniak, $\mathrm{B(CH_3')_3, NH_3}$, krystallisirt aus ätherischer Lösung in dendritischen Krystallen und ist sehr flüchtig.

Methyl und vierwerthige Metalle und metallähnliche Elemente.

Hierher gehören zunächst die Zinn- und Siliciummethyle, aber auch die Methylverbindungen des Bleies, Tellurs und Selens sind hierher zu zählen.

Zinnmethyle.

Zinnmethyle. Stannmethyle. Dieselben entsprechen dem Zinnchlorür: $\mathrm{SnCl_2}$, und Zinnchloride, $\mathrm{SnCl_4}$. Es sind folgende, isolirt, oder in ihren Verbindungen bekannt:

Stanndimethyl . . . . $\mathrm{Sn^{IV}(CH_3')_2}$
Stanntrimethyl . . . . $\mathrm{Sn^{IV}(CH_3')_3}$
Stanntetramethyl . . . $\mathrm{Sn^{IV}(CH_3')_4}$

Von diesen Verbindungen verhalten sich die beiden ersten als wahre Radicale und zwar Stanndimethyl als zweiatomiges, Stanntrimethyl als einatomiges Radical. Stanntetramethyl dagegen, als dem äussersten Sättigungsverhältniss entsprechend, stellt ein gesättigtes Molekül dar.

Man erhält die Stannmethyle bei der Einwirkung von Zinn auf Jodmethyl in höherer Temperatur, oder unter Mitwirkung des Sonnenlichts. Stanntetramethyl erhält man durch Einwirkung von Zinnchlorid auf Methylzink. Es sind ölige, leicht zersetzbare Flüssigkeiten, die Verbindungen der ungesättigten Stannmethyle zum Theil krystallisirbar.

Siliciummethyl.

Siliciummethyl: $\mathrm{Si^{IV}(CH_3')_4}$, erhält man durch die Einwirkung von Siliciumchlorid auf Zinkmethyl bei hoher Temperatur nach der Formelgleichung:

$$\mathrm{SiCl_4 + 2[Zn(CH_3')_2] = Si(CH_3')_4 + 2(ZnCl_2)}$$

als eine farblose, bei 30° C. siedende in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche leichter als Wasser ist.

Ungesättigte Siliciummethyle sind nicht bekannt.

Bleimethyle.

Bleimethyle: Die Verbindungen des Bleies mit Methyl sind viel unvollständiger gekannt wie jene mit dem nächstfolgenden Alkoholradical:

dem Aethyl; aber aus Analogie kann man schliessen, dass sie den Bleiäthylverbindungen entsprechen. Unter dieser Voraussetzung hätte man die Verbindungen

Bleitrimethyl . . . . . $Pb(\Theta H_3')_3$
Bleitetramethyl . . . . $Pb(\Theta H_3')_4$

Beide Verbindungen entsprechen nicht einem zweiwerthigen, sondern einem vierwerthigen Metall und in der That verhält sich das Bleitrimethyl wie ein einatomiges Radical und liefert die gesättigte Verbindung $Pb(\Theta H_3')_3Cl$ Bleitrimethylchlorid.

Tellurmethyl: $Te(\Theta H_3')_2$. Man erhält diese Verbindung durch Destillation von Tellurkalium mit methylschwefelsaurem Kalium als ein blassgelbes, leicht bewegliches, mit Wasser nicht mischbares, höchst unangenehm riechendes Liquidum von 82° C. Siedepunkt. Es verhält sich nicht wie ein gesättigtes Molekül, sondern wie ein wahres Radical und zwar als ein zweiatomiges Radical, denn es liefert die Verbindungen Tellurmethyl.

$Te(\Theta H_3')_2Cl_2$, $Te(\Theta H_3')_2O$, $Te(\Theta H_3')_2Br_2$ u. a. m.

Ganz ähnlich verhält sich das **Selenmethyl**: $Se(\Theta H_3')_2$. Wir haben aber Blei, Selen und Tellur im ersten Bande dieses Werkes als ausgesprochen zweiwerthige Elemente kennen gelernt. Aus dem Verhalten obiger Verbindungen folgt aber unwiderleglich, dass so wie bei Phosphor, Arsen und Antimon, auch bei Blei, Tellur und Selen gewissermaassen zwei Sättigungsverhältnisse bestehen, oder mit anderen Worten, dass diese Elemente bald zwei- und bald vierwerthig auftreten. Selenmethyl.

Zu den Methylverbindungen zählt man ausserdem das sogenannte freie Methyl, richtiger Dimethyl und das Grubengas, welches als Methylwasserstoff oder Methylhydrür bezeichnet wird.

Sogenanntes freies Methyl (Dimethyl): $\begin{cases}\Theta H_3\\ \Theta H_3\end{cases}$

Dieser früher für das wirkliche Radical Methyl angesprochene Kohlenwasserstoff ist damit polymer; es ist ein sich gesättigtes Molekül, in welchem sämmtliche Verwandtschaftseinheiten der, mit je einer Verwandtschaftseinheit sich wechselseitig bindenden Kohlenstoffatome, durch Wasserstoff befriedigt sind. Dimethyl.

Man erhält das Dimethyl durch Erhitzen von Methyljodür mit Zink in zugeschmolzenen Röhren auf 150° C.: $2(\Theta H_3J) + Zn = ZnJ_2 + 2(\Theta H_3)$.

Farb- und geruchloses, in Wasser sehr wenig lösliches Gas von 1,036 specif. Gewicht, welches auch bei — 15° C. noch nicht condensirt wird. Es ist brennbar und brennt angezündet mit bläulicher wenig leuchtender Flamme, ähnlich dem Grubengas. Eigenschaften.

In Alkohol ist das Methylgas auch nur wenig löslich, concentrirte Schwefelsäure, rauchende Salpetersäure und Kalilauge wirken darauf nicht ein. Es verbindet sich nicht mit Sauerstoff, Schwefel, Jod und im Dunkeln auch nicht mit Chlor. Im Lichte dagegen vereinigen sich gleiche Volu-

mina Chlorgas und Methylgas ohne Volumenverminderung zu Chlorwasserstoffsäure und einem anderen noch nicht genau studirten Gase.

Grubengas

Grubengas, Methylhydrür: CH_4 oder $\left.\begin{matrix} CH_3{}' \\ H \end{matrix}\right\}$

Wir haben dieses Gas und seine Eigenschaften bereits im I. Bd. dieses Werkes (3te Aufl. S. 336) kennen gelernt.

Man gewinnt es in grosser Menge durch Erhitzen von essigsaurem Natron mit Natronkalk (einem Gemenge von Aetznatron und Aetzkalk). Der Vorgang erfolgt nach der Formelgleichung

$$\underset{\text{Essigsaures Natron}}{C_2H_3Na\Theta_2} + NaH\Theta = Na_2C\Theta_3 + \underset{\text{Sumpfgas}}{CH_4}$$

kann als Typus für alle organische Verbindungen mit 1 At. C angesehen werden.

Mit seinem gleichen Gewichte feuchten Chlorgases gemischt, verwandelt sich das Grubengas in Methylchlorür und Chlorwasserstoff: $CH_4 + 2\,Cl = CH_3Cl + HCl$.

Das Grubengas kann als Typus für alle organischen Verbindungen mit 1 Atom Kohlenstoff angesehen werden, in welchen die vier Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffatoms durch vier einatomige Elemente oder Radicale gesättigt sind; z. B.:

$$C\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right. \qquad C\left\{\begin{matrix} Cl \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right. \qquad C\left\{\begin{matrix} Cl \\ Cl \\ H \\ H \end{matrix}\right. \qquad C\left\{\begin{matrix} Cl \\ Cl \\ Cl \\ H \end{matrix}\right. \qquad C\left\{\begin{matrix} Cl \\ Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix}\right.$$

Grubengas — Methylchlorür — Methylenchlorür — Chloroform — Chlorkohlenst.

es lassen sich aber vom Grubengase als Kern auch jene Verbindungen ableiten, in welchen die vier Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffatoms ganz oder zum Theil durch mehrwerthige Elemente gesättigt sind; z. B.:

$$C\left\{\begin{matrix} \Theta'' \\ \Theta'' \end{matrix}\right. \qquad C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ \Theta'' \end{matrix}\right. \qquad C\left\{\begin{matrix} N''' \\ H \end{matrix}\right. \qquad C\left\{\begin{matrix} N''' \\ J \end{matrix}\right.$$

Kohlensäureanhydrid — Aldehyd der Ameisensäure — Blausäure — Jodcyan

endlich aber durch Anlagerung von Seitenketten andere Methyl- und Cyanverbindungen; z. B.:

$$C\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ \Theta''H \end{matrix}\right. \qquad C\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ N'''H_2 \end{matrix}\right. \qquad C\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ S''\Theta_3H \end{matrix}\right. \qquad C\left\{\begin{matrix} N''' \\ \Theta''H \end{matrix}\right. \qquad C\left\{\begin{matrix} N''' \\ N'''H_2 \end{matrix}\right.$$

Methylalkohol — Methylamin — Methylsulfonsäure — Cyansäure — Cyanamid

in welchen Methyl oder Cyan als Stammkern erscheinen.

Von diesen Grubengasderivaten verdient seiner Anwendung halber eine besondere Beschreibung das

Chloroform.

Chloroform $CHCl_3$ oder $C\left\{\begin{matrix} H \\ Cl_3 \end{matrix}\right.$

Diese Verbindung kann auch als Chlorverbindung der dreiatomigen Radicale Formonyl oder Methenyl CH''' betrachtet werden, wo dann diese Anschauung durch die Formel $\left.\begin{matrix} CH''' \\ Cl_3 \end{matrix}\right\}$ ausgedrückt würde. Man

Digitized by Google

kann sie aber auch als ein Substitutionsproduct des Methylchlorürs als zweifach gechlortes Chlormethyl auffassen, was der Formel $\left.\begin{matrix}CHCl_2' \\ Cl\end{matrix}\right\}$ entspricht.

Eigenschaften.

Das Chloroform ist ein farbloses, eigenthümlich süsslich ätherisch riechendes, brennend schmeckendes öliges Liquidum von 1,48 specif. Gewicht und 61°C. Siedepunkt. Es ist mit Wasser nicht mischbar, nur schwer entzündlich, vermittelst eines Dochtes aber mit grüngesäumter Flamme brennend; Wasser nimmt davon einen süssen Geschmack an, Alkohol und Aether lösen es leicht auf, in concentrirter Schwefelsäure ist es unlöslich. Seine Dampfdichte ist 4,199.

Physiologische Wirkungen des Chloroforms und

Die physiologischen Wirkungen des Chloroforms sind sehr merkwürdig. Eingeathmet ruft es nämlich, bald mehr bald minder rasch, einen Zustand von Gefühl- und Bewusstlosigkeit hervor, der so vollständig ist, dass die schwersten chirurgischen und geburtshülflichen Operationen an auf diesem Wege anästhesirten Individuen ausgeführt werden können, ohne dass dieselben sich dessen durch Schmerz bewusst werden.

Anwendung desselben in der Medicin.

Auch äusserlich applicirt wirkt es schmerzstillend. Es wird daher in der Chirurgie und Medicin angewendet. In ersterer, um Patienten vor der Ausführung blutiger und schmerzhafter Operationen durch Einathmen seiner Dämpfe gefühl- und bewusstlos zu machen: sie zu chloroformiren, in letzterer als äusserliches schmerzstillendes Mittel.

Lösungsvermögen des Chloroforms.

Das Chloroform löst Jod, Schwefel, Phosphor und viele organische Stoffe, wie Fette, Harze und vorzüglich gut Kautschuk auf. Durch Chlorgas verwandelt es sich in Zweifach-Chlorkohlenstoff (dreifach gechlortes Chlormethyl) und Salzsäure: $CHCl_3 + 2\,Cl = CCl_4 + HCl$, durch weingeistige Kalilösung geht es in der Wärme in ameisensaures Kali und Chlorkalium über:

$$\underset{\text{Chloroform}}{CHCl_3} + 2\,K_2O = \underset{\text{Ameisensaures Kali}}{CHKO_2} + 3\,KCl$$

In der Rothglühhitze wird es in Salzsäure, Chlor und andere Producte zersetzt.

Bildung und Darstellung.

Das Chloroform entsteht bei der Einwirkung von Chlorgas auf Chlormethyl: ausserdem aber bildet es sich auch bei der Einwirkung des Chlors auf Grubengas, bei der Destillation von Methylalkohol, Aethylalkohol, essigsaurem Kali, Aceton und gewissen ätherischen Oelen mit Chlorkalk, bei der Behandlung der Trichloressigsäure mit Kali oder Ammoniak und bei mehreren anderen chemischen Umsetzungen.

Die bequemste Art seiner Darstellung ist folgende:

Ein Gemenge von 3 Thln. Weingeist, 100 Thln. Wasser und 50 Thln. Chlorkalk wird aus einer kupfernen Destillirblase der Destillation unterworfen. So wie die Destillation beginnt, entfernt man, um Uebersteigen zu verhüten, das Feuer, welches durch die, die chemische Reaction begleitende Hitze überflüssig wird. Das Destillat bildet zwei Schichten. Die untere, das Chloroform enthaltende, wäscht man mit Wasser, dann mit einer Lösung von kohlensau-

Digitized by Google

rem Natron, entwässert dann durch Chlorcalcium, und rectificirt. Die leichtere Schicht enthält ebenfalls noch etwas Chloroform, welches durch Destillation erhalten werden kann.

Prüfung auf seine Reinheit.

Das käufliche Chloroform ist auf mannigfache Weise verunreinigt. Man erkennt reines an folgenden Charakteren: Reines Chloroform fällt in Wasser zu Boden, ohne dasselbe zu trüben, ist neutral gegen Pflanzenfarben, reducirt aus einem Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure kein Chromoxyd, wird durch Kali und concentrirte Schwefelsäure nicht gebräunt, durch salpetersaures Silber nicht gefällt, darf endlich mit weingeistiger Kalilösung erhitzt, kein brennbares Gas unter plötzlicher Wärmeentwickelung liefern.

In der Technik wird das Chloroform namentlich zur Auflösung gewisser Harze angewendet.

Dem Chloroform völlig analoge Verbindungen sind:

Bromoform . . . $\mathrm{CHBr_3}$

Jodoform . . . . $\mathrm{CHJ_3}$

Bromoform und Jodoform.

Ersteres, bei gleichzeitiger Einwirkung von Aetzkali und Brom auf Methylalkohol (auch Aethylalkohol und Aceton) gebildet, ist eine dem Chloroform vielfach ähnliche Flüssigkeit.

Letzteres, bei der Behandlung von Methyl- oder Aethylalkohol mit Aetzkali und Jod, demnach in völlig analoger Weise dargestellt, krystallisirt in gelben, perlmutterglänzenden, safranähnlich riechenden Krystallen. Unlöslich in Wasser, leicht schmelzbar, und stärker erhitzt, zum Theil unzersetzt sublimirend.

Weitere substituirte Methylderivate

Zu den substituirten Methylderivaten können noch gezählt werden:

Trinitroform: (Dreifach nitrirtes Grubengas) $\mathrm{C}\begin{cases} \mathrm{H}' \\ (\mathrm{N\Theta_2})' \\ (\mathrm{N\Theta_2})' \\ (\mathrm{N\Theta_2})' \end{cases}$

Tetranitroform: $\mathrm{C}\begin{cases} (\mathrm{N\Theta_2})' \\ (\mathrm{N\Theta_2})' \\ (\mathrm{N\Theta_2})' \\ (\mathrm{N\Theta_2})' \end{cases}$

Trichlornitroform: (Chlorpikrin) $\mathrm{C}\begin{cases} \mathrm{Cl} \\ \mathrm{Cl} \\ \mathrm{Cl} \\ (\mathrm{N\Theta_2})' \end{cases}$

Tribromnitroform: $\mathrm{C}\begin{cases} \mathrm{Br} \\ \mathrm{Br} \\ \mathrm{Br} \\ (\mathrm{N\Theta_2})' \end{cases}$

Sie bieten kein praktisches Interesse dar, daher ihre Aufzählung genügen mag.

Aethylverbindungen.

Radical: Aethyl C_2H_5'.

Das Radical Aethyl, den nächst höheren Homologen des Methyls kann man als Methyl CH_3 betrachten, in welchem ein Atom H durch Methyl selbst wieder substituirt ist, also $CH_2 . CH_3$ oder $\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}\right.$. Es ist einatomig, weil von den sechs Verwandtschaftseinheiten der beiden C-Atome (zwei Verwandtschaftseinheiten werden zur gegenseitigen Bindung der Kohlenstoffatome verbraucht) eine ungesättigt erscheint. (Vgl. S. 42).

Aethylalkohol.

Syn. Alkohol, Weinalkohol, Weingeist, *Spiritus vini alkoholisatus*, Aethyloxydhydrat.

$\left.\begin{matrix} C_2H_5' \\ H \end{matrix}\right\} O$ Typische Formel.

$\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 . OH \end{matrix}\right.$ = Structurformel.

Eigenschaften.

Im reinen wasserfreien Zustande stellt der Aethylalkohol eine farblose dünne Flüssigkeit von angenehmem geistigen Geruch und brennendem Geschmack dar, deren specifisches Gewicht bei 20° C. 0,7978 ist. Der Alkohol ist flüchtig und siedet schon bei + 78° C. Auch durch die stärkste künstliche Kälte (— 100° C.) konnte er nicht zum Gefrieren gebracht werden, weshalb er in den Weingeistthermometern zur Bestimmung sehr niederer Temperaturgrade angewendet wird. Er ist leicht entzündlich und brennt mit blassblauer, wenig leuchtender Flamme. Innerlich wirkt er als ein heftiges Gift, mit Wasser verdünnt berauschend; er ist das wirksame Princip aller berauschenden geistigen Getränke.

Zum Wasser zeigt der Alkohol eine sehr grosse Anziehung. Er entzieht selbes der atmosphärischen Luft und mischt sich damit in allen Verhältnissen. Beim Vermischen von Alkohol mit Wasser findet Erwärmung und Contraction des Gemisches statt. Mit dem Wassergehalte erhöht sich das specifische Gewicht und der Siedepunkt des Alkohols.

Weingeist oder Spiritus ist ein Gemisch von Alkohol und Wasser.

Das was man im gewöhnlichen Leben Weingeist oder Spiritus heisst, ist ein Gemisch von variabeln Mengen Wasser und Alkohol, zuweilen durch geringe Mengen anderer Stoffe verunreinigt. In der pharmaceutischen Praxis führen diese Gemische verschiedene Namen, je nach ihrem Gehalte an Alkohol:

Absoluter Alkohol oder Spiritus vini alkoholisatus ist wasserfreier Alkohol.

Spiritus vini rectificatissimus ein Weingeist, der 80 bis 90 Proc. Alkohol enthält.

Spiritus vini rectificatus enthält etwa 60 Proc. Alkohol.

Spiritus vini oder Branntwein enthält 20 bis 30 Proc. Alkohol.

Auf seiner wasserentziehenden Kraft beruht seine Anwendung als Conservationsmittel anatomischer Präparate.

Auch organischen Substanzen entzieht der Alkohol mit grosser Begierde Wasser, hierauf beruht seine Anwendung als Conservationsmittel anatomischer Präparate, die er übrigens auch dadurch vor der Fäulniss schützt, dass er die Albuminate coagulirt.

Er ist ein sehr allgemeines Auflösungsmittel.

Mit Aether mischt sich der Alkohol in allen Verhältnissen und ist ähnlich dem Wasser ein sehr allgemeines Auflösungsmittel für anorganische und organische Stoffe, so namentlich für Jod, Alkalien, Schwefelalkalien, Zucker, Harze, ätherische Oele, Seifen, organische Basen. Viele der alkoholischen Lösungen heilkräftig gehaltener Stoffe sind unter dem Namen *Tincturen* officinell. Die Auflösungen vieler Harze in Alkohol verwendet man als sogenannte *Lacke* zum Ueberziehen verschiedener Gegenstände.

Tincturen.

Von anorganischen Salzen sind einige in Alkohol löslich, andere aber unlöslich.

Er absorbirt viele Gase.

Auch für *Gase* besitzt der Alkohol im Allgemeinen ein sehr beträchtliches Auflösungsvermögen, so namentlich für Stickstoffoxydul, ölbildendes Gas, Cyangas, Aethyl, Chlormethyl, Ammoniak, Salzsäure, Fluorbor und andere mehr.

Mit einigen Salzen vereinigt er sich chemisch in der Art, dass er gewissermaassen die Rolle des Krystallwassers spielt, so namentlich mit Chlorcalcium und salpetersaurer Magnesia. Diese Verbindungen werden *Alkoholate* genannt.

Alkoholate.

Unter der Einwirkung chemischer Agentien erleidet der Alkohol zahlreiche Zersetzungen, die hier alle aufzuzählen um so weniger am Platze wäre, als eben der Alkohol der Ausgangspunkt für die meisten Aethyl- und einige andere chemische Verbindungen ist, die aus ihm unter dem Einflusse sehr mannigfacher Affinitätswirkungen entstehen und die wir, insofern sie besonderes Interesse gewähren, im Verlaufe dieses Werkes noch besprechen werden.

Oxydation des Alkohols.

Im wasserfreien Zustande und mit wenig Wasser gemischt, zeigt der Alkohol wenig Neigung, sich zu oxydiren. Mit Wasser stark verdünnt geht er aber an der Luft bald in *Essigsäure* durch Oxydation über:

$$\underset{\text{Alkohol}}{\Theta_2 H_6 \Theta} + 2\,\Theta = \underset{\text{Essigsäure}}{\Theta_2 H_4 \Theta_2} + H_2 \Theta$$

Sehr rasch aber erfolgt die Oxydation des Alkohols, auch des concentrirten, durch Platinmohr. Auch eine Platindrahtspirale, in den Docht einer brennenden Weingeistlampe befestigt, fährt fort zu glühen, wenn man die Flamme rasch ausbläst, indem der Alkohol dabei in mehrere Oxydationsproducte sich verwandelt (*Döbereiner's Glühlampe*).

Das Sauerwerden geistiger Getränke beruht auf der Oxydation des Alkohols zu Essigsäure.

Die Oxydation des verdünnten Weingeistes zu Essigsäure an der Luft ist Grund des *Sauerwerdens* weingeistarmer geistiger Getränke.

Die Oxydation des Alkohols zu Essigsäure aber ist keine directe, sondern es wird zuerst eine intermediäre Verbindung: der *Aldehyd* gebildet, welcher sich rasch weiter zu *Essigsäure* oxydirt.

Digitized by Google

$$C_2H_6O + O = C_2H_4O + H_2O$$
Alkohol Aldehyd

$$C_2H_4O + O = C_2H_4O_2$$
Aldehyd Essigsäure

Alkoholometrie. Wegen seiner mannigfachen technischen Anwendungen ist der Weingeist Handelswaare und wird fabrikmässig gewonnen. So wie er aber in den Handel kommt, ist er stets ein Gemisch von Alkohol und variabeln Mengen Wasser; er enthält nicht selten ausserdem auch noch andere Verunreinigungen, namentlich Fuselöl (Amylalkohol). Sein Handelswerth sinkt und steigt mit seinem Alkoholgehalte. Es ist daher wünschenswerth, ein Verfahren zu besitzen, mittelst dessen man schnell und ohne besondere manuelle Schwierigkeiten, den Gehalt des Weingeistes an Alkohol, am besten nach Raumtheilen oder Volumprocenten ermitteln kann. Die zu diesem Zwecke ersonnenen Methoden fasst man unter der Bezeichnung Alkoholometrie zusammen. Den gewöhnlichen alkoholometrischen Methoden liegt die Thatsache zu Grunde, dass das specifische Gewicht des Weingeistes sich mit seinem Wassergehalte erhöht. Würde beim Vermischen von Wasser mit Alkohol keine Contraction des Gemisches eintreten, so liessen sich die specifischen Gewichte der Gemische berechnen, so aber mussten zur Entwerfung einer Tabelle, die genau angiebt, was der Alkoholgehalt eines Weingeistes von bestimmtem specifischen Gewichte ist, die specifischen Gewichte solcher Gemische, bei gleichen Temperaturen durch Versuche bestimmt werden. Derartige Tabellen finden sich in allen Handbüchern der technischen und pharmaceutischen Chemie.

Alkoholometrie.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes des Weingeistes wendet man gewöhnlich das Aräometer an und zwar ein solches mit rationeller Scala, auf dem die specifischen Gewichte selbst aufgetragen sind, oder ein Alkoholometer, auf dem sich gleich die Volumprocente selbst aufgetragen finden. Gewöhnlich besitzen die Alkoholometer eine doppelte Scale, die eine, nach Tralles, die Volumprocente und die andere, nach Richter, die Gewichtsprocente angebend. In der pharmaceutischen und technischen Praxis wendet man auch wohl die, für Flüssigkeiten leichter als Wasser, bestimmten Aräometer von Baumé und Beck an, die so construirt sind, dass der Punkt, bis zu welchem das Instrument in Wasser einsinkt, mit 0 bezeichnet ist, der Punkt aber, bis zu welchem es in einer Flüssigkeit von 0,850 specif. Gew. einsinkt, mit 30. Der Abstand ist sonach in 30 gleiche Theile eingetheilt und die Scale in diesem Verhältnisse aufgetragen. Diese Aräometer geben sonach den Alkoholgehalt eines Weingeistes in Graden an. Ein Weingeist von 30 Graden Beck wäre demnach ein solcher von 0,850 specif. Gew., d. h. von 84 Volumprocenten.

Aräometer von Baumé und Beck.

Sie geben den Alkoholgehalt des Weingeistes in empirischen Graden an.

Bildung und Gewinnung des Alkohols. Der Alkohol ist ein Product der sogenannten geistigen Gährung: der Spaltung des Traubenzuckers in Alkohol und Kohlensäure, unter dem Einflusse der als Ferment wirkenden Bier- oder Weinhefe, bei Gegenwart von Wasser und einer mittleren Temperatur. Indem wir bezüglich der näheren Details dieser Zersetzung auf das was im allgemeinen Theile über Gährung gesagt wurde (S. 68) und auf den Traubenzucker verweisen, bemerken wir hier nur, dass der Traubenzucker unter obigen Bedingungen zum grössten Theile in Alkohol und Kohlensäure zerfällt und zwar nach folgendem Schema:

Bildung und Darstellung.

Bildung des Alkohols durch geistige Gährung.

1 Mol. Traubenzucker	= $C_6H_{12}O_6$ =	
2 „ Alkohol	= $C_4H_{12}O_2$ =	
2 „ Kohlensäure	= C_2 O_4 =	
	$C_6H_{12}O_6$	

In allerdings sehr geringen Mengen werden übrigens bei der geistigen Gährung noch andere Substanzen gebildet, worunter wir hier Glycerin, Bernsteinsäure und Amylalkohol nennen.

Auf dieser Zerlegung des Zuckers beruht die Bereitung der geistigen Getränke, des Branntweins und Weingeistes aus Traubensaft, Cerealien, Kartoffeln, den Waschwassern des Krapps, aus Queckenwurzel (*Triticum repens*) und aus den Früchten des Vogelbeerbaums (*Sorbus Aucuparia*). Das Stärkmehl der Cerealien und Kartoffeln wird zu diesem Behufe durch den Maischprocess vorher in Zucker verwandelt. Die Quelle des durch geistige Gährung erhaltenen Weingeistes ist daher stets eine zuckerhaltige Flüssigkeit, die man entweder dadurch in Gährung versetzt, dass man sie unter geeigneten Bedingungen sich selbst überlässt (Wein), wenn sie nämlich Hefe aus sich selbst zu erzeugen im Stande ist, oder dadurch, dass man Hefe zusetzt.

Destillation des Weingeistes in den Spiritusfabriken.

Aus so gegohrenen Flüssigkeiten wird der Weingeist durch Destillation mit viel Wasser gemischt gewonnen. Sie sind auch das Material für die Darstellung des Weingeistes im Grossen. Dadurch, dass man die Destillate derselben der wiederholten Rectification unterwirft und immer nur die ersten Antheile des Destillats auffängt, erhält man einen mehr und mehr alkoholreicheren Weingeist. Da aber diese wiederholten Destillationen sehr zeitraubend und für den technischen Betrieb unvortheilhaft sind, so benutzt man zur Darstellung des Weingeistes im Grossen in den Spiritusfabriken Apparate, mittelst welcher man aus der gegohrenen Maische durch eine einzige Destillation schon einen Weingeist von 75 bis 85 Volumprocenten Alkohol erhält. Diese Apparate sind so construirt, dass die unmittelbar auf einander folgenden Destillationen, durch den Dampf der vorhergehenden, in einem und demselben Apparate erfolgen und dass man die Weingeistdämpfe in gewissen Theilen des Apparats unvollkommen abkühlt, wodurch sich eine alkoholärmere Flüssigkeit verdichtet, während eine alkoholreichere noch dampfförmig bleibt, die dann für sich allein verdichtet, ein alkoholreicheres Destillat giebt und so fort. Die nähere Beschreibung dieser Apparate gehört in die Technologie.

Darstellung des absoluten Alkohols.

Der so erhaltene Weingeist ist immer noch wasserhaltig; es lassen sich nämlich selbem die letzten Antheile Wasser durch fortgesetzte Destillationen nicht mehr entziehen. Um absoluten Alkohol zu erhalten, behandelt man Weingeist von 80 bis 90 Volumprocenten mit wasserentziehenden Mitteln: Chlorcalcium, geglühter Pottasche, gebranntem Kalk, entwässertem Kupfervitriol, schüttelt damit den Weingeist wiederholt, lässt ihn mehrere Tage in verschlossenen Flaschen darüber stehen und destillirt dann.

Auch andere Bildungsweisen des Aethylalkohols sind erwähnenswerth, so die aus Mannit, Sorbit, Glycerin bei der Gährung mit Käse un-

Digitized by Google

ter Zusatz von Kreide und die durch Einwirkung von Wasserstoff in *statu nascendi* auf Aldehyd:

$$C_2H_4O + 2H = C_2H_6O$$

Synthetische Darstellung des Alkohols.

Auf synthetischem Wege erhält man Alkohol durch Einwirkung von Aethylen (ölbildendem Gase) auf concentrirte Schwefelsäure. Lässt man ölbildendes Gas von concentrirter Schwefelsäure absorbiren und destillirt dann, so enthält das Destillat Aethylalkohol:

$$\underset{\text{Aethylen}}{C_2H_4} + H_2O = \underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6O}$$

Durch Zersetzungen zahlreicher Aethylverbindungen erhält man ebenfalls Alkohol.

Anwendungen des Weingeistes.

Der Weingeist findet in der Pharmacie, Medicin, Technik, in der praktischen Chemie und im gewöhnlichen Leben eine sehr ausgedehnte Anwendung. Er dient zur Bereitung von Arzneien (Tinkturen, *Extracta vinosa* etc.), als Auflösungsmittel, namentlich für Harze (Firnisse und Lacke), zur Conservation anatomischer Präparate, als Auflösungs-, Scheidungs- und Fällungsmittel in der analytischen Chemie, verdünnt als Getränk (Branntwein), als Brennmaterial in den Weingeistlampen etc. Er ist endlich das wirksame Princip der geistigen Getränke.

Geistige Getränke.

Geistige Getränke.

Es gehören hierher: Wein, Branntwein, Liqueure, Obstweine, Bier und der Kumis der Tartaren.

Wein.

Wein ist der gegohrene Saft der reifen Weintrauben. Sein Alkoholgehalt schwankt zwischen 7 bis 24 Proc. Ausserdem enthält er Wasser, Gummi, Zucker, sogenannte Extractivstoffe (amorphe, nicht näher gekannte organische Materien), saures weinsaures Kali, sowie freie Weinsäure und anorganische Salze. — Das sogenannte Bouquet, oder die Blume des Weines ist bedingt durch die Gegenwart kleinerer Mengen flüchtiger, wahrscheinlich zu den zusammengesetzten Aetherarten gehörender Stoffe. Die Farbe der rothen Weine rührt von dem blauen Farbstoff der Hülsen der blauen oder schwarzen Trauben her, mit welchen man den Traubensaft, um rothen Wein zu erzeugen, gähren lässt, wobei dieser blaue Farbstoff durch die freie Säure des Weines in Roth umgewandelt wird. Die südlichen Weine sind die alkohol- und zuckerreichsten, die Rheinweine und Moselweine unter den edleren Weinen die alkoholärmsten.

Schaumweine.

Schaumweine, moussirende Weine, Champagner sind leichte Weine, welche grosse Mengen von Kohlensäure comprimirt enthalten und bei dem Oeffnen der Flasche entweichen lassen. Ihre Fabrikation beruht darauf, dass man den noch nicht vollständig vergohrenen Wein unter Zusatz von etwas Zuckersyrup auf starke Flaschen füllt und verkorkt, wobei eine abermalige Gährung stattfindet und die entwickelte Kohlensäure sich unter dem gegebenen starken Drucke im Weine löst. Durch vorsichtiges Oeffnen der auf die Köpfe gestellten Flaschen lässt man die gebildete, in den Hälsen angesammelte Hefe austreten, füllt mit gereinigtem Weine nach und verschliesst nun die Pfröpfe luftdicht. Bei dieser Fabrikation findet durch Zerspringen von Flaschen ein nicht unerheblicher Verlust statt.

Branntwein.

Unter Branntwein überhaupt versteht man durch Destillation weingeisthaltiger Flüssigkeiten gewonnene Producte. Der Kartoffelbranntwein ist aus der Kartoffelmaische gewonnen, der Kornbranntwein aus Cerealien,

Cognac durch Destillation von französischen Weinen, Taffia oder Rataffia aus dem in Gährung versetzten unkrystallisirbaren Zucker: der Melasse der Zuckerfabriken, Rum aus den bei der Zuckerraffinerie erhaltenen unkrystallisirbaren Syrupen. Der sogenannte Arrak ist entweder ein aus dem gegohrenen Safte der Blüthenkolben der Arekapalme gewonnener Branntwein mit mancherlei Zusätzen, — oder aus gemalztem und in Gährung versetztem Reis dargestellt. Rum und Arrak werden in Europa vielfach nachgeahmt, indem man Weingeist durch Caramel braun färbt und durch Buttersäure- oder Ameisensäureäther aromatisirt. Den Zwetschenbranntwein (Slibowitza der Slaven) bereitet man in Ungarn und Croatien aus reifen Pflaumen, die mit Wasser zerrührt und in Gährung versetzt werden. Das Kirschwasser erhält man aus den mit den Kernen zerstossenen und gegohrenen Kirschen.

Liqueure. Dadurch, dass man Branntwein über aromatische Pflanzenstoffe, welche ätherische Oele enthalten, destillirt, erhält man die aromatischen gebrannten Wasser, so z. B. den Gin, Genièvre oder Wachholderbranntwein durch Destillation von Branntwein über zerstossene Wachholderbeeren. Liqueure sind aromatische Branntweine mit Zucker versetzt.

Die schlechteren Sorten des gewöhnlichen Branntweins enthalten mehr oder weniger Amylalkohol (Fuselöl), von welchem man sie durch Filtration durch Knochenkohle befreien kann. Rum und Arrak enthalten färbende Materien und eigenthümliche nicht näher gekannte Arome, die aromatisirten Branntweine ätherische Oele.

Obstweine. Die Obstweine: Aepfel-, Birnenwein, werden aus gegohrenem Aepfel- und Birnensafte dargestellt. Ihr Alkoholgehalt ist geringer, wie der der Weine.

Bier. Das Bier ist ein weingeistiges Getränk, welches durch Gährung von heiss bereiteten Auszügen von gekeimter Gerste (Malz), auch wohl Weizen (Weizenbier) mit (braune Biere), oder ohne (Weissbiere) Zusatz von Hopfen auf einem ziemlich umständlichen Wege gewonnen wird. Die Hauptoperationen der Bierfabrikation sind: 1. Das Malzen, d. h. die künstlich herbeigeführte Keimung der Gerste und das Darren des Malzes. 2. Das Maischen: die Extraction des Malzes mit Wasser. 3. Das Kochen dieser Flüssigkeit: der Bierwürze, mit Hopfen (bei den Braunbieren), und 4. die Gährung, welche durch die Bierhefe eingeleitet wird. Während des Keimens der Gerste erhält das Stärkmehl derselben die Eigenschaft, sich leicht in Zucker zu verwandeln; es scheint sich während des Keimprocesses ein Stoff zu bilden, welcher nach Art der Fermente auf das Stärkmehl einwirkt, man hat ihn Diastas genannt. Unter dem Einflusse dieses Stoffes verwandelt sich das Stärkmehl während des Maischens grösstentheils in Zucker, während ein anderer geringerer Theil in Stärkegummi übergeht. Das Kochen der Bierwürze mit Hopfen geschieht, um dem Biere eine grössere Haltbarkeit und den ihm eigenthümlichen aromatisch-bitteren Geschmack zu geben. Durch die Gährung wird der Zucker grösstentheils in Weingeist und Kohlensäure zerlegt, von welchen Producten ersteres ganz, letzteres wenigstens zum Theil im Biere bleibt. Die sogenannten Weissbiere sind nicht, oder sehr schwach gehopfte Biere.

Das Nähere über Bierfabrikation gehört in das Gebiet der chemischen Technologie.

Die Bestandtheile des Bieres sind: Alkohol, Kohlensäure, Wasser, Zucker, Stärkegummi, Hopfenbestandtheile und anorganische Salze. Der Weingeistgehalt der bairischen Biere beträgt durchschnittlich 3 bis 4 Proc., der der Doppelbiere 5 bis 7 Proc., der der englischen Biere 5 bis 8 Proc.

Kumis, Arsa. Aus der Milch der Kühe und Stuten bereiten die Baschkiren und Kal-

mücken ein weingeistiges Getränk, indem sie durch ein Ferment selbe in Gährung versetzen (Kumis), und dann destilliren. Dieses Getränk, eine Art Branntwein, führt den Namen Arsa.

Das Radical Aethyl enthaltende Derivate des Aethylalkohols.

1. *Uebertragung des Aethyls in die Moleküle anorganischer und organischer Säuren.*

Aethersäuren und zusammengesetzte Aether des Aethyls. Von ihnen gilt alles, was S. 84 und 85 und S. 118 von den Aethersäuren und zusammengesetzten Aethern im Allgemeinen und von jenen des vorhergehenden Radicals: des Methyls im Besonderen gesagt wurde.

Aethylschwefelsäure: $C_2H_5'.H.S\Theta_4$ oder $\left.\begin{matrix} S\Theta_2'' \\ C_2H_5'.H \end{matrix}\right\} \Theta_2$

Aethyl-Schwefelsäure.

Diese Säure entsteht in analoger Weise wie die Methylschwefelsäure beim Vermischen von Schwefelsäure und Aethylalkohol nach der Formelgleichung:

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{\left.\begin{matrix} C_2H_5' \\ H \end{matrix}\right\} \Theta} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{\left.\begin{matrix} S\Theta_2'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} \Theta_2} = \underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{\left.\begin{matrix} S\Theta_2'' \\ C_2H_5'.H \end{matrix}\right\} \Theta_2} + \underset{\text{Wasser}}{\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \Theta}$$

Darstellung der Aethylschwefelsäure.

Man erhält die Aethyl-Schwefelsäure, indem man gleiche Gewichtstheile Weingeist von 85 Proc. und Schwefelsäurehydrat unter Vermeidung der Erhitzung vermischt, das Gemisch nach 24 Stunden mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt sättigt. Es scheidet sich schwefelsaurer Baryt ab, während der äthylschwefelsaure Baryt in Lösung bleibt. Man filtrirt und verdampft zur Krystallisation. Der auskrystallisirte äthylschwefelsaure Baryt, genau bis zur Ausfällung des Baryts mit Schwefelsäure versetzt, giebt nach der Trennung des schwefelsauren Baryts die Aethylschwefelsäure, die im luftverdünnten Raume bis zur Syrupsconsistenz verdunstet wird.

Klare dickliche, sehr stark saure Flüssigkeit von 1,315 specif. Gew. Kohlensäure und schweflige Säure aus ihren Salzen austreibend. Diese Säure ist wenig beständig und zerfällt beim Erhitzen in Schwefelsäurehydrat und Aether. Verdünnt, zerlegt sie sich beim Erwärmen in verdünnte Schwefelsäure und Alkohol. Dieselbe Zersetzung erleidet sie bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft.

Aethylschwefelsaure-Salze.

Die Aethylschwefelsäure ist eine starke Säure und bildet mit Basen meist schön krystallisirte Salze, deren allgemeine typische Formel, wenn M ein beliebiges einwerthiges Metall bedeutet:

$$\left.\begin{matrix} S\Theta_2'' \\ M.C_2H_5' \end{matrix}\right\} \Theta_2$$

ist. Die äthylschwefelsauren Salze sind in Wasser und meist auch in Alkohol leicht löslich und geben bei der trocknen Destillation mit

Kalkhydrat schwefelsaures Salz und Alkohol. Für sich destillirt, geben sie das sogenannte schwere Weinöl, eine ölartige, unangenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, welche sich bei schlecht geleiteter Destillation auch im rohen Aether findet. Beim Kochen liefert das Weinöl ein leichtes Oel: Aetherol, dem ölbildenden Gase isomer und beim Stehen in der Kälte, scheidet sich zuweilen ein fester Körper, das Aetherin, ab, der bei 110° C. schmilzt und bei 260° C. sublimirt. Er besitzt dieselbe Zusammensetzung wie das Aetherol.

Der äthylschwefelsaure Kalk krystallisirt in wasserhaltigen vierseitigen Tafeln und ist in Wasser leicht löslich. Die wässerige Lösung, mit kohlensaurem Kali versetzt, giebt äthylschwefelsaures Kali: grosse wasserhelle Tafeln.

Der äthylschwefelsaure Baryt ist in Wasser ebenfalls sehr leicht löslich, und unterscheidet sich dadurch und durch seine Krystallisationsfähigkeit vom schwefelsauren Baryt. Mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen, liefern die äthylschwefelsauren Salze je nach der Concentration der Schwefelsäure Aether oder Alkohol.

Wird in der Aethylschwefelsäure das noch übrige typische Wasserstoffatom der Schwefelsäure ebenfalls durch Aethyl ersetzt, so erhält man den

Schwefelsäureäthyläther: $(\Theta_2 H_5')_2\ S\Theta_4$ oder $\left.\begin{matrix} S\Theta'' \\ (\Theta_2 H_5')_2 \end{matrix}\right\} \Theta_2$

Schwefelsäureäthyläther.

Farblose, aromatisch riechende, völlig neutrale Flüssigkeit von 1,12 specif. Gew., mit Wasser nicht mischbar und nur schwierig unzersetzt destillirbar. In rauchender Salpetersäure ohne Zersetzung löslich und wird daraus durch Wasser gefällt. Beim Erwärmen mit Wasser zerfällt der Schwefelsäureäthyläther in Alkohol, Aethylschwefelsäure und Isäthionsäure.

Schematisch lässt sich die Bildung dieses zusammengesetzten Aethers durch die bei dem Schwefelsäure-Methyläther gegebene Formelgleichung ausdrücken. Man erhält ihn aber am einfachsten durch Einwirkung von Aethyläther auf Schwefelsäureanhydrid, wobei der Vorgang der einer molekularen Umlagerung ist: $[(\Theta_2 H_5)_2 \Theta + S\Theta_3 = (\Theta_2 H_5)_2 S\Theta_4]$.

Salpetersäureäthyläther: $\Theta_2 H_5' N\Theta_3$ oder $\left.\begin{matrix} N\Theta_2' \\ \Theta_2 H_5' \end{matrix}\right\} \Theta$

Seine Bildung erfolgt nach der Formelgleichung:

$$\underset{\text{Alkohol}}{\left.\begin{matrix} \Theta_2 H_5' \\ H \end{matrix}\right\} \Theta} + \underset{\text{Salpetersäure}}{\left.\begin{matrix} N\Theta_2' \\ H \end{matrix}\right\} \Theta} = \underset{\text{Salpetersäureäthyläther}}{\left.\begin{matrix} N\Theta_2' \\ \Theta_2 H_5' \end{matrix}\right\} \Theta} + \underset{\text{Wasser}}{\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \Theta_2}$$

Salpetersäureäthyläther.

Farbloses aromatisch riechendes Liquidum von süsslich brennendem Geschmack, von 1,11 specif. Gew. bei + 85° C. siedend. Rasch erhitzt explodirend, brennbar, unlöslich in Wasser.

Digitized by Google

Salpetrigsäure-Aethyläther: $(\Theta_2H_5')N\Theta_2$ oder $\left.\begin{matrix}N\Theta' \\ \Theta_2H_5'\end{matrix}\right\}\Theta$

Er bildet sich beim Einleiten von salpetrigsaurem Gas in Alkohol, der mit einer Kältemischung umgeben ist nach der Formelgleichung: Salpetrigsäure-Aethyläther.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5' \\ H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}N\Theta' \\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}N\Theta' \\ \Theta_2H_5'\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

Alkohol — Salpetrige Säure — Salpetrigsäure-Aether — Wasser

Blassgelbe, angenehm obstartig riechende Flüssigkeit von 0,947 specif. Gew. Schon bei 16,4° siedend. Erzeugt starke Verdunstungskälte und ist sehr leicht entzündlich. Mit Wasser mischt er sich nicht, mit Alkohol aber in allen Verhältnissen. Durch Kalihydrat wird er allmählich in salpetrigsaures Kali und Alkohol umgesetzt.

Der Salpetrigsäure-Aethyläther zersetzt sich mit der Zeit und wird unter Entwickelung von Stickstoffgas sauer. Er zersprengt daher sehr leicht die Gefässe, in denen er aufbewahrt wird und ist aus diesem Grunde in kleinen, nur zum Theil gefüllten Fläschchen an kühlen Orten aufzubewahren. Vorsicht bei seiner Aufbewahrung.

Man erhält den Salpetrigsäure-Aethyläther, indem man salpetrigsaures Gas in Alkohol einleitet, der mit einer Kältemischung umgeben ist. Mittelst einer Gasleitungsröhre steht das den Alkohol enthaltende Gefäss mit einer ebenfalls in einer Kältemischung stehenden Vorlage in Verbindung. Der grösste Theil des gebildeten Aethers findet sich nach beendigter Operation in dieser Vorlage. Durch Schütteln mit Wasser, Decantiren und Rectification über Chlorcalcium wird er gereinigt. Darstellung.

Auch durch Destillation eines Gemisches von salpetrigsaurem Kali, Schwefelsäure und Alkohol kann er mit Vortheil dargestellt werden. Der *Spiritus nitroso-aethereus* der Officinen, im Wesentlichen eine Auflösung von salpetrigsaurem Aethyl in Weingeist, wird gewöhnlich durch Destillation von *Spiritus vini rectificatissimus* mit concentrirter Salpetersäure dargestellt und enthält dann ausser freier Säure, von der er durch Schütteln mit kohlensaurem Kali oder gebrannter Magnesia befreit werden kann, gewöhnlich noch Aldehyd und Essigäther. des *Spiritus nitroso-aethereus*.

Borsäure-Aethyläther: $(\Theta_2H_5')_3\ Bo\Theta_3$ oder $\left.\begin{matrix}Bo''' \\ (\Theta_2H_5')_3\end{matrix}\right\}\Theta^3$

Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch, brennend gewürzhaftem Geschmack, 0,885 specif. Gew. und 119° Siedpunkt. Ist entzündlich und brennt mit schön grüner Flamme unter Entwickelung weisser Borsäuredämpfe. Löst sich in Wasser, Weingeist und Aether, zersetzt sich aber in wässeriger Lösung bald in Borsäure und Alkohol. Auch an der Luft erleidet er diese Zersetzung. Borsäure-Aethyläther.

Man erhält den Borsäure-Aethyläther bei der Einwirkung von dreifach Chlorbor auf Alkohol. Besser aber durch Destillation eines innigen Gemenges von äthyischwefelsaurem Kali und entwässertem Borax, Schütteln des Destillats mit 1/4 seines Gewichts Chlorcalcium und Rectification der decantirten oberen sich bildenden Schichte.

Digitized by Google

Es scheinen auch noch andere Verbindungen des Aethyls mit der Borsäure zu existiren. Sie sind aber noch nicht genügend studirt.

Kieselsäure-Aethyläther: $(\mathrm{C}_2H_5')_4\,Si\,\Theta_4$ oder $\left.\begin{matrix}\overset{IV}{Si}\\(\mathrm{C}_2H_5')_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$

Kieselsäure-Aethyläther.

Farblose, klare Flüssigkeit von angenehmem Geruch, 0,983 specif. Gew. und 165° C. Siedpunkt. Brennbar mit weisser Flamme, sich mit Wasser in Alkohol und gallertige Kieselsäure zersetzend. An feuchter Luft erfolgt dieselbe Zersetzung unter Abscheidung einer durchsichtigen Kieselgallerte, die allmählich so hart wird, dass sie Glas ritzt.

Man erhält den Kieselsäureäther durch Einwirkung von Chlorsilicium auf Alkohol und Destillation. Die bei höherer Temperatur übergehenden Antheile des Destillates enthalten einen Kieselsäureäther von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}\overset{IV}{Si}\\(\mathrm{C}_2H_5')_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$; er siedet bei 350°.

Auch ein Ueberchlorsäureäthyläther: $(\mathrm{C}_2H_5')\,Cl\,\Theta_4$, eine höchst explosive Flüssigkeit, ist dargestellt.

Aethylderivate der Kohlensäure, Phosphorsäure u. schwefligen Säure.

Von mehrbasischen Säuren sind nachstehende Aethylderivate mehr oder weniger genau studirt:

$\left.\begin{matrix}\mathrm{C}\Theta''\\\mathrm{C}_2H_5'.H\end{matrix}\right\}\Theta_2$ — Aethylkohlensäure

$\left.\begin{matrix}\mathrm{C}\Theta''\\(\mathrm{C}_2H_5')_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ — Kohlensäure-Aethyläther

$\left.\begin{matrix}P\Theta'''\\\mathrm{C}_2H_5'.H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$, $\left.\begin{matrix}P\Theta'''\\(\mathrm{C}_2H_5')_2H\end{matrix}\right\}\Theta_3$ — Aethylphosphorsäuren

$\left.\begin{matrix}P\Theta'''\\(\mathrm{C}_2H_5')_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$ — Phosphorsäure-Aethyläther

$\left.\begin{matrix}S\Theta''\\(\mathrm{C}_2H_5')_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ — Schwefligsäureäthyläther

Da diese Verbindungen keinerlei praktische Bedeutung besitzen, so mag ihre Aufzählung genügen.

Haloidäther des Aethyls.

Haloidäther des Aethyls. Von ihnen gilt alles bei dem Haloidäther des Methyls Gesagte. Es sind die Chlor-, Brom-, Jod- und Fluorverbindungen des Aethyls.

Aethylchlorür; Chloräthyl: C_2H_5Cl oder $\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_2H_5'\\Cl\end{matrix}\right\}$

Chloräthyl.

Farblose, bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit, bei + 11° C. schon siedend, von durchdringend ätherartigem Geruch und 0,874 specif. Gew. Verbrennt mit grüngesäumter Flamme. In Wasser wenig, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich.

Man erhält das Chloräthyl nach der Formelgleichung:

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_2H_5'\\H\end{matrix}\right\}\Theta} + \underset{\text{Salzsäure}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Chloräthyl}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_2H_5'\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Wasser}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta}$$

durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in ein erwärmtes Gemisch von Alkohol und concentrirter Schwefelsäure und gleichzeitige Destillation. Das Destillat leitet man in eine tubulirte, halb mit lauwarmem Wasser gefüllte Flasche und aus dieser in eine schmale cylindrische Flasche, die in

Digitized by Google

einer Kältemischung steht. Das Destillat wäscht man mit Wasser, und rectificirt es über Magnesia.

Aethyljodür; Jodäthyl: $\Theta_2 H_5 J$ oder $\left.\begin{matrix}\Theta_2 H_5{}' \\ J\end{matrix}\right\}$

Farblose Flüssigkeit von ätherartigem Geruch, 1,946 specif. Gew. und 72,2° C. Siedepunkt. In Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich und daraus durch Wasser wieder fällbar. Das Jodäthyl ist nicht entzündlich, ausserordentlich empfindlich aber gegen das Licht. Schon im zerstreuten Tageslichte färbt es sich durch Jodausscheidung roth. Im directen Sonnenlichte zerfällt es geradeauf in Jod und Aethylgas. Noch rascher erfolgt diese Zersetzung, wenn man Jodäthyl zugleich mit einem anderen Körper, der das sich ausscheidende Jod bindet, z. B. Quecksilber, den Sonnenstrahlen aussetzt. Das Jodäthyl ist ein für die Entwicklung der organischen Chemie sehr wichtiger Körper. Es ist nämlich der Ausgangspunkt für die Darstellung sehr interessanter Verbindungen: der Aethylmetalle, Aethylamine, der intermediären Aether (s. unten) u. a. m. Jodäthyl.

Es giebt mehrere Methoden zur Darstellung des Jodäthyls, die meist darauf beruhen, Alkohol durch Jodphosphor zu zersetzen, wobei Jodäthyl, Phosphorsäure und Wasser entstehen: Darstellung des Jodäthyls.

$$PJ_5 + 5\,(\Theta_2 H_6 \Theta) = 5\,(\Theta_2 H_5, J) + H_3 P\Theta_4 + H_2\Theta$$

Auf synthetischem Wege erhält man das Jodäthyl durch Einwirkung des Aethylens: $\Theta_2 H_4$, auf Jodwasserstoff: $\Theta_2 H_4 + HJ = \Theta_2 H_5 J$.

Das zweckmässigste Verfahren ist folgendes: In ein Gemenge von 10 Thln. amorphen Phosphor und 30 Thln. Alkohol von 90 Proc. trägt man in Portionen 100 Thle. trockenes Jod ein, lässt 24 Stunden stehen und destillirt das gebildete Jodäthyl ab. Das Destillat wird mit etwas Natronlauge geschüttelt, das gefällte Jodäthyl von der überstehenden wässerigen Schicht getrennt, durch Chlorcalcium entwässert und nun durch Destillation rein erhalten.

Aethylbromür; Bromäthyl: $\Theta_2 H_5 Br$ oder $\left.\begin{matrix}\Theta_2 H_5{}' \\ Br\end{matrix}\right\}$

Farblose, ätherartig riechende Flüssigkeit von 1,4 specif. Gew. und 40,7° C. Siedepunkt. Wenig löslich in Wasser, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen. Schwierig, aber mit schön grüner Flamme brennbar. Bromäthyl.

Die Darstellung des Bromäthyls ist der des Jodäthyls analog.

So wie das Aethyl den typischen Wasserstoff der **anorganischen** Säuren substituiren kann, so kann es auch jenen der **organischen** ein- und mehrbasischen Säuren ersetzen. Diese Verbindungen finden jedoch ihre passendste Stelle bei den betreffenden Säuren.

2. *Uebertragung des Aethyls in das Molekül des Aethylalkohols.*

Aethyläther; Aethyloxyd: $\Theta_4 H_{10} \Theta$ oder $\left.\begin{matrix}\Theta_2 H_5{}' \\ \Theta_2 H_5{}'\end{matrix}\right\}\Theta$ oder $\left\{\begin{matrix}\Theta_2 H_5 \\ | \\ \Theta \\ | \\ \Theta_2 H_5\end{matrix}\right.$

Der Aethyläther, auch wohl „**Aether**“ schlechthin geheissen, ist eine Eigenschaften.

farblose, wasserhelle, sehr bewegliche stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem durchdringend erfrischendem Geruche und brennendem Geschmacke. Er ist sehr leicht; sein specifisches Gewicht ist 0,736 bei 0°, er ist sehr flüchtig und siedet schon bei einer Temperatur von 35,5° C. In Folge diesser grossen Flüssigkeit verdunstet er sehr rasch und erzeugt dabei bedeutende Verdunstungskälte. Wenn man die Kugel eines Thermometers mit Baumwolle umwickelt und darauf Aether träufelt, so sinkt das Quecksilber um viele Grade. Lässt man etwas Aether auf der Hand verdunsten, so empfindet man sehr beträchtliche Kälte. Bis auf — 31° C. abgekühlt, erstarrt der Aether krystallinisch. Der Aether ist in hohem Grade entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme. Sein Dampf, mit Luft gemengt, bildet ein explosives Gasgemenge.

Sein Dampf mit Luft gemischt bildet ein explosives Gasgemenge.

Physiologische Wirkungen.

Eingeathmet, bewirken die Dämpfe des Aethyloxyds einen rauschähnlichen Zustand, der bald in mehr oder minder vollkommene Gefühl- und Bewusstlosigkeit übergeht, daher seine frühere Anwendung zur Anästhesie in der Chirurgie und Geburtshülfe, doch zieht man jetzt allgemein das Chloroform vor, da es weniger üble Nachwirkungen hat, wie der Aether.

Er ist das Hauptauflösungsmittel für Fette, Harze und ätherische Oele.

In Wasser ist der Aether wenig löslich, mischt sich auch damit nicht und schwimmt auf demselben. Mit Alkohol und Holzgeist mischt er sich dagegen in allen Verhältnissen. Er löst Schwefel, Phosphor, Brom und Jod und einige Eisensalze auf, er ist das Hauptlösungsmittel für Fette, Harze und ätherische Oele, weshalb er in der praktischen organischen Chemie und Pharmacie eine ausgedehnte Anwendung findet.

Zersetzungen.

An der Luft nimmt der Aether allmählich saure Reaction an, in Folge partieller Oxydation; eine ähnliche Oxydation findet Statt, wenn Aether von heissen Flächen tropfenweise verdunstet; noch rascher erfolgt seine Oxydation in Berührung mit metallischem Platin und atmosphärischer Luft (Glühlampe, vergl. Bd. I. 3. Aufl. S. 652). Bringt man in eine Flasche, auf deren Boden sich etwas Aether und Wasser befindet, eine erhitzte Platinspirale, so wird der Sauerstoff der in der Flasche enthaltenen Luft activ, d. h. ozonisirt und gleichzeitig Wasserstoffsuperoxyd gebildet. Durch eine glühende Röhre geleitet, wird der Aether ebenfalls zersetzt. Chlor, Brom und Jod geben damit zahlreiche Substitutionsproducte.

Bildung und Darstellung.

Der Aethyläther bildet sich beim Erhitzen von Aethylalkohol (Weingeist) mit solchen Agentien, welche wasserentziehend wirken, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arseniksäure, Fluorbor, Zinkchlorid, Zinnchlorid. Aether bildet sich ferner bei dem Erhitzen des Alkohols auf 200° C. in zugeschmolzenen Glasröhren mit Jodquecksilber, gewissen Metalloxyden (wie Eisen-, Uranoxyd), mit schwefelsaurer Thonerde, Jodäthyl, Salzsäure u. a. m., sowie auch durch Behandlung von Kaliumalkoholat mit Jodäthyl. Letztere Bildung erläutert nachstehende Formelgleichung:

$$\left.\begin{matrix}Є_2H_5{}'\\ K\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}Є_2H_5{}'\\ J\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}Є_2H_5{}'\\ Є_2H_5{}'\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}K\\ J\end{matrix}\right\}$$

Kaliumalkoholat Jodäthyl Aether Jodkalium

Zur zweckmässigen Darstellung des Aethers benutzt man aber immer die concentrirte Schwefelsäure.

Wenn man Alkohol mit concentrirter Schwefelsäure bei einer Temperatur von 140° C. destillirt, so enthält das Destillat Aether, Wasser und Alkohol (bei nicht gut geleiteter Operation enthält es noch andere Producte, wie Weinöl, schweflige Säure u. a.), in der Retorte bleibt unveränderte Schwefelsäure, welche sonach neue Mengen von Alkohol wieder in Aether zu verwandeln vermag. Dies könnte aber nicht der Fall sein, wenn die Schwefelsäure das Wasser aus dem Alkohol aufnähme und ihn dadurch in Aether verwandelte, denn dann müsste sie ja immer wasserhaltiger werden und dadurch ihre wasserentziehende Kraft allmählich einbüssen. Weil sich auf diese Weise die Aetherbildung nicht genügend erklären liess, hat man sie lange zu den katalytischen Erscheinungen gerechnet. Liebig war der erste, welcher sie auf Affinitätsvorgänge zurückführte, indem er nachwies, dass bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol zuerst Aetherschwefelsäure gebildet werde, welche der Ausgangspunkt für die Bildung des Aethers sei.

Theorie der Aetherbildung.

Nach der nun herrschenden Ansicht ist die Aetherbildung das Product zweier gleichzeitiger neben einander verlaufender chemischer Processe, die obgleich zeitlich nicht getrennt, doch theoretisch auseinander gehalten werden müssen.

Die Aetherbildung beruht auf zwei gleichzeitigen Vorgängen. a. der Umsetzung von Alkohol und Schwefelsäure in Aetherschwefelsäure und Wasser;

1. Beim Zusammenkommen von Alkohol und Schwefelsäurehydrat bildet sich, wie wir bereits S. 149 erörtert haben, Aetherschwefelsäure und Wasser:

I.

$$\left.\begin{matrix}Є_2H_5{}'\\ H\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}S\Theta_2{}''\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 = \left.\begin{matrix}S\Theta_2{}''\\ Є_2H_5{}'.H\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Alkohol Schwefelsäure Aetherschwefelsäure Wasser

2. Aetherschwefelsäure und ein zweites Molekül Alkohol setzen sich um in Aethyläther und Schwefelsäurehydrat. Es findet sonach Regeneration des letzteren statt.

b. der Umsetzung von Alkohol und Aetherschwefelsäure in Aethyläther und Schwefelsäure.

II.

$$\left.\begin{matrix}S\Theta_2{}''\\ Є_2H_5.H\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}Є_2H_5{}'\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}Є_2H_5{}'\\ Є_2H_5{}'\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}S\Theta_2{}''\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

Aetherschwefelsäure Alkohol Aethyloxyd Schwefelsäurehydrat

Kömmt das so regenerirte Schwefelsäurehydrat wieder mit neuem Alkohol zusammen, so bildet sich wieder Aetherschwefelsäure und Wasser, die

Aetherschwefelsäure zerlegt sich mit Alkohol wieder in Aether und Schwefelsäure und so geht der Process fort und fort. Diese Theorie erklärt, warum das Wasser mit dem Aether übergeht, warum die Schwefelsäure immer ihre ätherbildende Kraft behält, warum endlich eine begrenzte Menge davon hinreicht, grosse Quantitäten von Alkohol in Aether zu verwandeln.

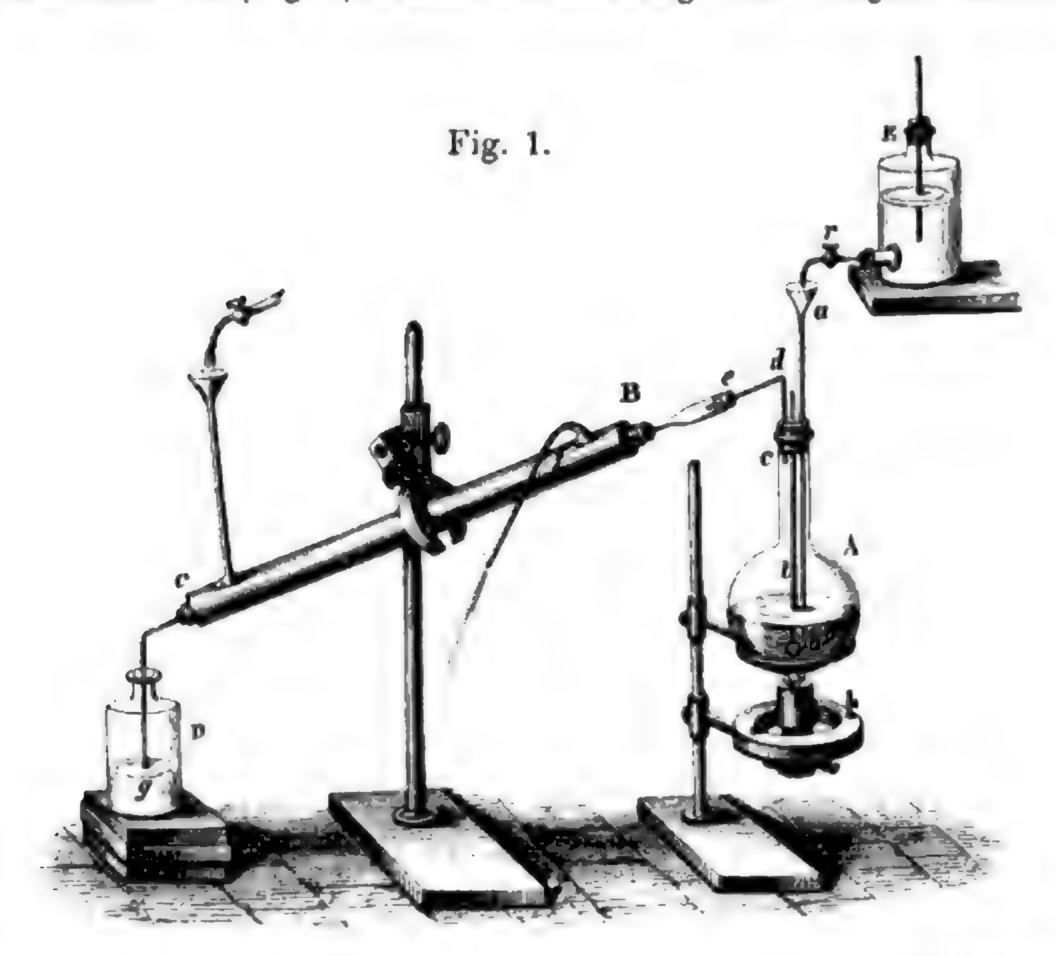
Das zweckmässigste Verfahren zur Gewinnung des Aethers ist folgendes:

Zweckmässigste Methode der Darstellung des Aethers.

Ein Gemisch von 9 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 5 Thln. Weingeist von 85 Proc. wird in einem mit Kühler versehenen Destillationsapparate zum Sieden erhitzt und in demselben Maasse, als Flüssigkeit aus der Retorte oder dem Kolben abdestillirt, durch eine in den Tubulus eingepasste unter das Flüssigkeitsniveau reichende und mit einem Weingeistreservoir communicirende Röhre gerade so viel Weingeist in dünnem Strahle zufliessen gelassen, als Flüssigkeit überdestillirt, so dass das Flüssigkeitsniveau stets dasselbe bleibt. Wird die Operation gut geleitet, so ist die Temperatur der siedenden Flüssigkeit constant 140° C.

Der Kolben *A* (Fig. 1) enthält die Mischung von Weingeist und Schwefel-

Fig. 1.



säure, er steht durch den Vorstoss *e* mit dem Liebig'schen Kühler *B* in Verbindung, das Destillat sammelt sich in der Flasche *D*. Durch die in den Kolben gepasste Trichterröhre *a* lässt man aus dem Weingeistreservoir *E* durch Oeffnung des Hahnes *r* allmählich Weingeist nachfliessen.

Das erhaltene Destillat wird zur Reindarstellung des Aethers mit dem gleichen Volumen Wasser und etwas Kalkmilch geschüttelt, hierauf einer abermaligen Destillation unterworfen. Das erste $\frac{1}{3}$ des Destillats enthält nun fast reinen aber noch wasserhaltigen Aether, den sogenannten officinellen

Aether. Um diesem das Wasser zu entziehen, lässt man ihn über Chlorcalcium oder gebrannten Kalk, einige Tage in verschlossenen Gefässen stehen und destillirt.

3. *Uebertragung des Methyls in das Molekül des Aethylalkohols und Uebertragung des Kaliums in das Molekül desselben.*

Intermediäre Aether des Aethyls und Aethylate. Man versteht unter der Bezeichnung: intermediäre Aether Verbindungen, welche nach der typischen Auffassung als ein Wassermolekül angesehen werden müssen, in welchem die beiden Wasserstoffatome durch zwei verschiedene einwerthige Alkoholradicale vertreten sind. Ihr Charakter ist vollkommen jener der Aether. Intermediäre Aether und Aethylate.

Aethylate aber nennt man vom Aethylalkohol sich ableitende Verbindungen, in welchen der typische Wasserstoff des Alkohols durch einwerthige Metalle ersetzt ist.

Derartige Verbindungen beider Classen sind:

Aethyl-Methyläther: $\mathrm{C_2H_5 . CH_3O}$ oder $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5'}\\ \mathrm{CH_3'}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$ oder $\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{CH_3}\end{matrix}\right.$

Erhält man durch Einwirkung von Jodäthyl auf Kalium-Methylat, oder von Jodmethyl auf Kaliumäthylat. Aethyl-Methyläther.

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{CH_3'}\\ \mathrm{J}\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5'}\\ \mathrm{K}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} = \left.\begin{matrix}\mathrm{K}\\ \mathrm{J}\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5'}\\ \mathrm{CH_3'}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$$

Bei 11° C. siedende ätherische Flüssigkeit.

Kaliumäthylat: $\mathrm{C_2H_5KO}$ oder $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5'}\\ \mathrm{K}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$

Farblose Krystallmasse, bei Luftabschluss beständig, mit Wasser aber sich in Alkohol und Kalihydrat zerlegend. Kaliumäthylat.

Das Natriumäthylat besitzt ähnliche Eigenschaften. Man erhält beide Verbindungen durch Einwirkung von Kalium oder Natrium auf absoluten Alkohol.

4. Sulfoderivate des Aethyls. Hierher gehören die den Sulfüren und Sulfhydraten des Methyls entsprechenden Verbindungen, Aethylsulfonsäure, die Aethylsulfokohlensäure und Triäthylsulfin. Sulfoderivate des Aethyls.

Aethylmercaptan; Aethylsulfhydrat: $\mathrm{C_2H_6S}$ oder
$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{S}$ oder $\left\{\begin{matrix}\mathrm{CH_3}\\ \mathrm{CH_2 . SH}\end{matrix}\right.$

Diese Verbindung wird in ganz analoger Weise erhalten, wie das Methylmercaptan, durch Destillation nämlich von äthylschwefelsaurem Kalium mit Kaliumsulfhydrat: Aethylmercaptan.

Digitized by Google

$$\left.\begin{matrix}S\Theta_2''\\ \Theta_2H_5'.K\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5'\\ H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}S\Theta_2''\\ K_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

Aethylschwefelsaures Kalium	**Kalium-sulfhydrat**	**Aethyl-mercaptan**	**Schwefelsaures Kalium**

Wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von furchtbar stinkendem Geruch, der so penetrant ist, dass die Verdunstung weniger Tropfen genügt, um einen ganzen Saal mit ihm nachhaltig zu erfüllen. Das Aethylmercaptan ist sehr flüchtig, es siedet nämlich schon bei 36°. Beim raschen Verdunsten an der Luft erstarrt der Rest durch die starke Verdunstungskälte zu einer blättrigen Krystallmasse. Es löst sich wenig in Wasser, schwimmt auf demselben (sein specif. Gew. ist 0,835), ist aber leicht löslich in Alkohol und Aether.

Mit vielen Metalloxyden setzt sich das Aethylsulfhydrat unter Abscheidung von Wasser sogleich in

Mercaptide, d. h. Schwefeläthylschwefelmetalle um, am leichtesten mit Quecksilber.

Quecksilber-Mercaptid: $(\Theta_2H_5')_2\,HgS_2$ oder $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5'\\ Hg''\\ \Theta_2H_5'\end{matrix}\right\}S_2$, bildet sich beim directen Zusammenbringen von Quecksilberoxyd und Mercaptan in einem mit Eis umgebenen Gefässe. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es gereinigt. Weisse glänzende Blättchen, bei 86° C. schmelzend und sich in höherer Temperatur zersetzend.

Auch ein Gold- und Kalium-Mercaptid sind dargestellt.

Aethylsulfür; Schwefeläthyl: $(\Theta_2H_5)_2S$ oder $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5'\\ \Theta_2H_5'\end{matrix}\right\}S$ oder $\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \vert\\ S\\ \vert\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right.$

Aethyl-sulfür.

Farblose, unangenehm lauchartig riechende Flüssigkeit, bei 73° C. siedend. Verbindet sich mit Sublimat und Platinchlorid. In Wasser beinahe unlöslich.

Man erhält das einfach Schwefeläthyl durch Einleiten von Chloräthyl in eine alkoholische Lösung von einfach Schwefelkalium unter Erwärmen. Das Schwefeläthyl destillirt mit Weingeist gemengt über und wird aus dem Destillate durch Wasser abgeschieden.

Auch ein Aethyldi- und Trisulfür, $(\Theta_2H_5)_2S_2$ und $(\Theta_2H_5)_3S_3$, existiren. Sie entstehen bei der Destillation von äthylschwefelsaurem Kali mit zweifach oder dreifach Schwefelkalium und bei der Behandlung von Natriummercaptid mit Jod.

Sulfoderivate des Aethyls, in welchen der Schwefel als vierwerthiges Element fungirt.

In neuerer Zeit sind sehr interessante Aethylverbindungen des Schwefels dargestellt, in welchen der sonst zweiwerthige Schwefel als vierwerthig fungirt. Sie verhalten sich zu denen des zweiwerthigen Schwefels, wie die des fünfwerthigen Phosphors, Arsens und Antimons zu jenen der dreiwerthigen.

Behandelt man Aethylsulfür mit Jodäthyl, so vereinigen sich die Moleküle beider Verbindungen zu

Triäthylsulfinjodür: $(\text{Ɵ}_2 H_5)_3 S J$ oder $\left.\begin{matrix}\text{Ɵ}_2 H_5' \\ \text{Ɵ}_2 H_5' \\ \text{Ɵ}_2 H_5' \\ J\end{matrix}\right\} S$

Triäthylsulfinjodür.

nach der Formelgleichung: $(\text{Ɵ}_2 H_5')_2 S + \text{Ɵ}_2 H_5' J = (\text{Ɵ}_2 H_5')_3 S J$. Die Verbindung stellt in Wasser und Weingeist leicht lösliche Krystalle dar, welche beim Erhitzen wieder in Aethylsulfür und Aethyljodür zerfallen. Behandelt man das Triäthylsulfinjodür mit Silberoxyd und Wasser, so scheidet sich Jodsilber ab und es entsteht nach der Formelgleichung:

$$(\text{Ɵ}_2 H_5')_3 S J + Ag H \Theta = (\text{Ɵ}_2 H_5')_3 S \Theta H + Ag J$$

Triäthylsulfinhydrat.

Triäthylsulfinhydroxyd; Triäthylsulfinhydrat: $(\text{Ɵ}_2 H_5')_3 S \Theta H$ zerfliessliche stark alkalisch reagirende krystallinische Masse; die Lösung derselben fällt die meisten Metalloxyde, treibt Ammoniak aus den Ammoniaksalzen aus und verbindet sich mit 1 Mol. Säure zu neutral reagirenden löslichen Salzen.

Auch ein Triäthylsulfinchlorid, $(\text{Ɵ}_2 H_5')_3 S Cl$, und Triäthylsulfinplatinchlorid, $2\,([C_2 H_5']_3 S Cl), Pt Cl_4$ sind dargestellt.

Aethylsulfokohlensäure; Xanthogensäure: $H \text{Ɵ}_2 H_5', \text{Ɵ} S_2 \Theta$ oder

$$\left.\begin{matrix}\text{Ɵ}_2 H_5' \\ \text{Ɵ} S''\end{matrix}\right\} S \qquad \left.H\right\} \Theta$$

Diese Verbindung kann als ein Aethylderivat einer Sulfocarbonsäure angesehen werden, in welcher ein Atom S durch ein Atom Θ substituirt ist. Dieser Auffassung entspricht die erste der gegebenen Formeln. Die zweite nimmt den gemischten $\left.\begin{matrix}H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S \\ \Theta\end{matrix}$ zu Hülfe. Die Structurformel könnte in nachstehender Weise geschrieben und graphisch dargestellt werden:

$$\left\{\begin{matrix}\Theta - H \\ \text{Ɵ} = S \\ S - \text{Ɵ}_2 H_5\end{matrix}\right. =$$

wobei die schraffirten Atome den Schwefel bedeuten.

Aethylsulfokohlensäure.

Farblose, ölige Flüssigkeit, schwerer als Wasser, von unangenehmem Geruch, Lackmus zuerst röthend, dann bleichend, treibt die Kohlensäure aus kohlensauren Alkalien aus, ist leicht entzündlich und zerlegt sich beim Kochen in Alkohol und Schwefelwasserstoff.

Ihre Salze sind zum Theil in Wasser löslich. Beim Erhitzen werden sie zersetzt.

Digitized by Google

Man erhält diese Aethersäure als Kalisalz durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff in feinen, seideglänzenden Nadeln. Durch Zerlegung dieses Salzes mit verdünnter Schwefelsäure wird die freie Säure gewonnen.

Aethylsulfonsäure $C_2H_5 . S\Theta_3H$ oder $\begin{cases} CH_3 \\ CH_2 . S\Theta_3H \end{cases}$
(Aethyldithionsäure)

Diese Verbindung enthält wie das correspondirende Methylderivat den Schwefelsäurerest $S\Theta_3H$, welcher durch eine Verwandtschaftseinheit des Schwefelatoms direct mit dem Kohlenstoffkern in Verbindung steht.

Aethylsulfonsäure. Oelartige Flüssigkeit, in Wasser und Alkohol leicht löslich, von unangenehm saurem Geschmack, in der Kälte krystallisirbar, erst in hoher Temperatur zersetzt. Die Salze sind in Wasser leicht löslich, krystallisirbar und ziemlich beständig. Beim Schmelzen mit Kalihydrat verwandeln sie sich in schwefligsaures und schwefelsaures Kali zu gleichen Molekülen.

Man erhält diese Säure in analoger Weise wie die Methylsulfonsäure durch Oxydation von Aethylbisulfid, Aethylmercaptan, oder auch wohl Aethylsulfocyanür mittelst Salpetersäure. Man stellt zuerst das Bleisalz dar und zerlegt dieses mit Schwefelwasserstoff.

5. *Uebertragung des Aethyls in das Molekül des Ammoniaks.*

Ammoniakbasen des Aethyls. Ammoniakbasen des Aethyls. Alles, was im allgemeinen Theile über Ammoniakbasen überhaupt und was bei den Methylverbindungen über Charakter und Bildung der Methylamine gesagt wurde, bezieht sich auf die Aethylamine ebenso gut und soll daher hier nicht wieder besonders erwähnt werden.

Aethylamin: C_2H_7N oder $\left.\begin{matrix} C_2H_5' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ oder $\begin{cases} CH_3 \\ CH_2 . NH_2 \end{cases}$

Aethylamin. Leichtbewegliche, bei + 18° C. siedende Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Geruch, in Wasser in allen Verhältnissen löslich. Es schmeckt kaustisch, reagirt stark alkalisch und verbindet sich mit Säuren zu den Aethylaminsalzen. Im wasserfreien Zustande ist es brennbar und brennt mit gelblicher Flamme. Gegen Metallauflösungen verhält es sich wie Ammoniak und Methylamin. Doch löst es im Ueberschuss den in Alaunlösungen erzeugten Niederschlag wieder auf.

Die Aethylaminsalze sind leicht löslich und zum Theil krystallisirbar. Das chlorwasserstoffsaure Aethylamin krystallisirt in grossen zerfliesslichen Blättern und ist in ätherhaltigem Alkohol leicht löslich, wodurch es vom Salmiak leicht unterschieden und getrennt werden kann. Mit Platinchlorid giebt es Aethylamin-Platinchlorid: $2 (C_2H_7N . HCl), PtCl_4$, in orangegelben Tafeln. Aehnliche Doppelverbindungen geht es mit Quecksilber- und Goldchlorid ein. Das schwefelsaure und salpetersaure Salz sind zerfliesslich. Auch gegen Platinchlorür verhält sich das Aethylamin wie Ammoniak.

Digitized by Google

Das Aethylamin treibt beim Erwärmen aus den Ammoniaksalzen das Ammoniak vollständig aus.

Das Aethylamin treibt Ammoniak aus den Ammoniaksalzen aus.

Bildungs- und Darstellungsweise des Aethylamins ist der des Methylamins vollkommen analog. Von besonderem Interesse ist seine Bildung durch einfache Wasserstoffaddition zu Cyanmethyl, d. h. bei der Einwirkung von Wasserstoff in *statu nascendi* auf Cyanmethyl: $\Theta H_3, \Theta N + 4 H = \Theta_2 H_7 N$. Diese Bildung ist der des Methylamins aus Blausäure und Wasserstoff analog.

Diäthylamin: $\Theta_4 H_{11} N$ oder $\left.\begin{matrix}\Theta_2 H_5' \\ \Theta_2 H_5' \\ H\end{matrix}\right\} N$ oder $\left\{\begin{matrix}\Theta_2 H_5 \\ N\ H \\ C_2 H_5\end{matrix}\right.$

Diäthylamin.

Brennbare, bei 59° C. siedende, in Wasser leicht lösliche und alkalisch reagirende Flüssigkeit. Bildet mit Säuren wohlcharakterisirte Salze, ist aber eine schwächere Base wie das Aethylamin.

Man erhält es durch Einwirkung von Bromäthyl auf Aethylamin, wobei sich das bromwasserstoffsaure Diäthylamin in gelben Nadeln abscheidet.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2 H_5' \\ Br\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\Theta_2 H_5' \\ H \\ H\end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix}\Theta_2 H_5' \\ \Theta_2 H_5' \\ H\end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix}H \\ Br\end{matrix}\right\}$$

Triäthylamin: $\Theta_6 H_{15} N$ oder $\left.\begin{matrix}\Theta_2 H_5' \\ \Theta_2 H_5' \\ \Theta_2 H_5'\end{matrix}\right\} N$ oder $\left\{\begin{matrix}\Theta_2 H_5 \\ N \Theta_2 H_5 \\ \Theta_2 H_5\end{matrix}\right.$

Triäthylamin.

Leichte, farblose, stark alkalische, flüchtige und brennbare Flüssigkeit, die in Wasser nicht sehr löslich ist.

Bildet mit Säuren wohlcharakterisirte Salze. Das Platindoppelsalz ist ausserordentlich löslich in Wasser, aus der Lösung krystallisirt es in prachtvollen morgenrothen Krystallen.

Man erhält das Triäthylamin durch Einwirkung von Bromäthyl auf Diäthylamin, ferner und am leichtesten, durch Erhitzen von Teträthyliumoxydhydrat.

Behandelt man Triäthylamin mit Jodäthyl, so vereinigen sich die Moleküle beider Verbindungen zu

Teträthyliumjodür, $(\Theta_2 H_5')_4 NJ$,

welches bei der Einwirkung von Silberoxyd und Wasser nach der Formelgleichung:

$$(\Theta_2 H_5') 4 NJ + Ag H \Theta = (\Theta_2 H_5')_4 N \Theta H \text{ in}$$

Teträthyliumhydroxyd, (Teträthyliumoxydhydrat), $(\Theta_2 H_5')_4 N \Theta H$, verwandelt wird.

Teträthyliumoxydhydrat.

Feine, nadelförmige, sehr zerfliessliche Krystalle. Die Lösung derselben in Wasser besitzt einen bitteren aber zugleich kaustischen Geschmack. Die concentrirte Lösung riecht wie Kalilauge, greift die Haut an, verseift Fette und verhält sich auch gegen Metalllösungen wie die Alkalien. In Chromoxydauflösungen aber entsteht ein Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht auflöst. Das Teträthylium-

Digitized by Google

oxydhydrat ist **nicht flüchtig** und zersetzt sich schon beim Erhitzen auf 100° C. in Wasser, Triäthylamin und Aethylen (ölbildendes Gas):

$$C_8H_{21}N\Theta = C_6H_{15}N + C_2H_4 + H_2\Theta$$

Mit Säuren bildet es krystallisirbare, sehr leicht lösliche Salze. Das Platindoppelsalz krystallisirt in dem Ammoniumplatinchlorid ähnlichen orangegelben octaëdrischen Krystallen. Ausser dem Teträthyliumjodür giebt es noch ein Tri- und Pentajodid; ersteres bildet bläulich schwarze auf der Oberfläche lasurblaue Krystalle, letzteres metallisch-glänzende dunkelgefärbte.

Uebertragung des Aethyls in das Molekül des Phosphorwasserstoffs.

Phosphorbasen des Aethyls.

Phosphorbasen des Aethyls. Von ihnen gilt alles, was von den entsprechenden Verbindungen der Methylreihe gesagt wurde, insbesondere, was ihren allgemeinen Charakter, ihre Bildung und ihre Darstellung betrifft.

Die wichtigsten Verbindungen sind folgende:

Triäthylphosphin: $C_6H_{15}P$ oder $\left.\begin{matrix} C_2H_5' \\ C_2H_5' \\ C_2H_5' \end{matrix}\right\} P$ oder $\left\{\begin{matrix} C_2H_5 \\ PC_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right.$

Triäthylphosphin.

Farblose, durchsichtige, äusserst bewegliche Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen und 0,812 specif. Gew. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; riecht durchdringend, fast betäubend, verdünnt sehr ähnlich den Hyacinthen. Bei längerer Einwirkung bewirkt der Geruch Kopfweh und Schlaflosigkeit. Das Triäthylphosphin siedet bei 127,5° C., kann aber nur in einer sauerstofffreien Atmosphäre unzersetzt destillirt werden, da es sehr begierig Sauerstoff anzieht. Mit Sauerstoff bildet es sogleich dicke weisse Dämpfe und entzündet sich damit sogar zuweilen. Mit Sauerstoff gemengt, bildet sein Dampf ein explosives Gemenge. Ebenso entzündet es sich im Chlorgas.

Das Triäthylphosphin ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, an der Luft aber wird es sauer, indem es sich oxydirt. Mit Säuren verbindet es sich langsam aber unter beträchtlicher Wärmeentwickelung, die sich sogar bis zur Entzündung steigern kann. Die meisten der Verbindungen mit Säuren sind krystallisirbar, aber sehr zerfliesslich. Die salzsaure Verbindung bildet mit Platinchlorid ein Doppelsalz.

Verbindungen des Triäthylphosphins.

Das Triäthylphosphin verbindet sich mit Sauerstoff, Schwefel und Selen zu folgenden Verbindungen:

$P(C_2H_5')_3\Theta$ = Triäthylphosphinoxyd,
$P(C_2H_5')_3S$ = Triäthylphosphinsulfid,
$P(C_2H_5')_3Se$ = Triäthylphosphinselenid.

Das Triäthylphosphin wird in ganz analoger Weise erhalten, wie das Trimethylphosphin, nämlich durch Einwirkung des Phosphorchlorürs auf Zinkäthyl nach der Formelgleichung:

$$3\left(\mathrm{Zn}''\left\{\begin{matrix}\text{Ɵ}_2\mathrm{H}_5{}'\\ \text{Ɵ}_2\mathrm{H}_5{}'\end{matrix}\right.\right) + 2\left(\mathrm{P}\left\{\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{Cl}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right.\right) = 2\left(\mathrm{P}\left\{\begin{matrix}\text{Ɵ}_2\mathrm{H}_5{}'\\ \text{Ɵ}_2\mathrm{H}_5{}'\\ \text{Ɵ}_2\mathrm{H}_5{}'\end{matrix}\right.\right) + 3\,(\mathrm{Zn}''\mathrm{Cl}_2)$$

Triäthylphosphin vereinigt sich mit Aethyljodür direct zu Teträthylphosphoniumjodür: $(\text{Ɵ}_2 H_5')_4 PJ$, ein weisses Krystallpulver, welches mit Silberoxyd und Wasser behandelt durch Substitution von J durch $H\Theta$ (Hydroxyl, Wasserrest) nach der uns schon geläufigen Formelgleichung:

Teträthylphosphoniumhydroxyd $(\text{Ɵ}_2 H_5')_4\ P\Theta H$

liefert. Die Eigenschaften dieser Verbindung entsprechen jenen des Teträthyliumhydroxyds und Tetramethylphosphoniumhydroxyds. Tetrathylphosphonium-hydroxyd.

Sie ist sehr zerfliesslich, schmeckt bitter und zieht aus der Luft begierig Kohlensäure an. Mit Säuren bildet sie krystallisirbare Salze, mit Platinchlorid giebt die salzsaure Lösung eine orangegelbe Doppelverbindung. Aehnliche Verbindungen giebt auch Goldchlorid. Die bisher dargestellten Verbindungen sind folgende:

Phosphäthyliumjodür	$P(\text{Ɵ}_2H_5')_4, J$
Phosphäthylium-Platinchlorid	$P(\text{Ɵ}_2H_5')_4, Cl\,PtCl_2$
Phosphäthylium-Goldchlorid	$P(\text{Ɵ}_2H_5')_3, Cl, AuCl_3$
Phosphomethyl-Triäthylium-Platinchlorid .	$P\,\text{Ɵ}H_3' . (\text{Ɵ}_2H_5')_3, Cl\,Pt\,Cl_2$

Metallverbindungen (Organometalle) des Aethyls.

Auch hier können wir uns auf die allgemeinen Bemerkungen beziehen, die wir den betreffenden Methylverbindungen vorangeschickt haben. Die wichtigeren derartigen Verbindungen sind folgende:

Aethyl und Arsen.

Die Arsenäthyle sind den Arsenmethylverbindungen proportional zusammengesetzt. Doch ist das Arsenmonäthyl noch nicht dargestellt. Man kennt die Radicale: Aethyl und Arsen.

$As(\text{Ɵ}_2H_5')_2$ = Arsendiäthyl,
$As(\text{Ɵ}_2H_5')_3$ = Arsentriäthyl,
$As(\text{Ɵ}_2H_5')_4$ = Arsenäthylium.

Ferner die gemischten Verbindungen:

$As(\text{Ɵ}_2H_5')_2(\text{Ɵ}H_3')$ = Diäthylmethylarsin,
$As(\text{Ɵ}H_3')_2(\text{Ɵ}_2H_5')$ = Dimethyläthylarsin,
$As(\text{Ɵ}_2H_5')_2(\text{Ɵ}H_3')_2$ = Arsendimethyldiäthylium.

Arsendiäthyl; Aethylkakodyl: $As(\text{Ɵ}_2H_5')_2$ oder $\begin{matrix}As(\text{Ɵ}_2H_5')_2\\ As(\text{Ɵ}_2H_5')_2\end{matrix}$

Gelbliches, knoblauchartig riechendes, in Wasser unlösliches Liquidum, in Alkohol und Aether leicht löslich und zwischen 185 bis 195° C. siedend. Bei Zutritt der Luft entzündet es sich schon bei gewöhnlicher Arsendiäthyl.

Digitized by Google

Temperatur. Verbindet sich mit Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod und Schwefel und ist wegen seiner grossen Affinität zum Sauerstoff ein kräftiges Reductionsmittel. Es reducirt die Oxyde der edlen Metalle und reducirt Schwefelsäure zu schwefliger Säure.

Seine Verbindungen sind im Allgemeinen denen des Methylkakodyls entsprechend, jedoch weniger vollständig studirt.

Die Arsendiäthylsäure, $As(C_2H_5)_2\,O\,(OH)$, bildet sich, wenn eine weingeistige Lösung des Arsendiäthyls längere Zeit der Luft ausgesetzt ist. Sie ist krystallisirbar, zerfliesslich und verbindet sich mit Metalloxyden zu wohlcharakterisirten Salzen.

Arsendiäthyljodür: $As(C_2H_5)_2\,J$, durch directe Vereinigung von Jod und Arsendiäthyl gebildet, ist ein schweres gelbes, in Wasser unlösliches Oel.

Man erhält das Arsendiäthyl neben Arsentriäthyl bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Arsennatrium. Das Arsendiäthyl geht bei der Destillation in einer Kohlensäureatmosphäre gegen das Ende der Destillation über.

Arsentriäthyl: $As(C_2H_5')_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_2H_5'\\C_2H_5'\\C_2H_5'\end{matrix}\right\}As$ oder $\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\As\,C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.$
(Triäthylarsin)

Arsentriäthyl.

Farblose, bewegliche Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, sich in ihren Löslichkeitsverhältnissen dem Arsendiäthyl gleich verhaltend. Siedet bei 140° C., wird aber dabei zum Theil zersetzt. Raucht an der Luft und oxydirt sich. Salpetersäure verwandelt es in salpetersaures Triäthylarsinoxyd.

Seine Verbindungen sind folgende:

Arsentriäthyloxyd	$As(C_2H_5')_3,\,O$	Sättigungsverhältniss: $As\,R_5'$
Arsentriäthylsulfid	$As(C_2H_5')_3,\,S$	
Arsentriäthylchlorür	$As(C_2H_5')_3,\,Cl_2$	
Arsentriäthyljodür	$As(C_2H_5')_3,\,J_2$	

Das Arsentriäthyloxyd verbindet sich mit Salpetersäure. Sonstige Verbindungen desselben mit Säuren kennt man nicht.

Das Triäthylarsin bildet sich neben Arsendiäthyl bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Arsennatrium und destillirt vor dem Arsendiäthyl über. Auch bei der Destillation des Arsenäthyliumjodürs über Kalihydrat wird neben Alkohol Triäthylarsin erhalten: $As(C_2H_5)_4J + KHO = KJ + As(C_2H_5)_3 + C_2H_6O$.

Diäthylmethylarsin und Dimethyläthylarsin.

Ausserdem kennt man die gemischten Arsine:

Diäthylmethylarsin $\left.\begin{matrix}C_2H_5'\\C_2H_5'\\C\,H_3'\end{matrix}\right\}As$ und Dimethyläthylarsin $\left.\begin{matrix}C\,H_3'\\C\,H_3'\\C_2H_5'\end{matrix}\right\}As$

ersteres erhält man durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Arsenmonomethyljodür: $As(CH_3)J + Zn''(C_2H_5)_2 = Zn''J_2 + As(C_2H_5)_2$; letzteres bei der Behandlung von Arsendimethyljodür mit Zinkäthyl. Beides sind bewegliche, farblose, unangenehm riechende flüchtige Flüssigkeiten.

Tetrāthylarsoniumhydroxyd: $As(C_2H_5')_4(OH)$.

Das Arsentriäthyl vereinigt sich mit Jodäthyl direct zu Arsen-

äthyliumjodür und dieses geht durch Behandlung mit Silberoxyd unter Bildung von Jodsilber in Tetrāthylarsoniumhydroxyd, oder Arsenäthyliumoxydhydrat über, welches beim Eindampfen als weisse zerfliessliche Masse zurückbleibt. Es besitzt alkalische Reaction, zieht Kohlensäure aus der Luft an und neutralisirt Säuren vollständig. Tetrāthylarsoniumhydroxyd.

Auch durch Einwirkung von Jodäthyl auf gepulvertes Arsen in zugeschmolzenen Röhren wird Arsenäthyliumjodür erhalten. Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Arsendimethyl endlich erhält man die gemischte Verbindung

Arsendimethyldiäthyliumjodür: $As(\Theta H_3')_2 (\Theta_2 H_5')_2 J$,

welches mit Silberoxyd Jodsilber und Arsendimethyldiäthyliumoxydhydrat: $As(\Theta H_3')_2 (\Theta_2 H_5')_2 (\Theta H)$, giebt.

Aethyl und Antimon.

Man kennt zwei Verbindungen des Aethyls mit Antimon, welche als ungesättigte Verbindungen (bezogen auf $Sb R_5'$) beide organische Radicale sind, nämlich: Aethyl und Antimon.

$$Sb(\Theta_2 H_5')_3 = \text{Triäthylstibin}$$
$$Sb(\Theta_2 H_5')_4 = \text{Stibäthylium.}$$

Antimontriäthyl: $Sb(\Theta_2 H_5')_3$ oder $\left.\begin{matrix}\Theta_2 H_5' \\ \Theta_2 H_5' \\ \Theta_2 H_5'\end{matrix}\right\} Sb$, oder $\left\{\begin{matrix}\Theta_2 H_5 \\ Sb\,\Theta_2 H_5 \\ \Theta_2 H_5\end{matrix}\right.$
(Triäthylstibin)

Wasserhelle dünne Flüssigkeit von 1,324 specif. Gew., bei 158° C. siedend. Riecht zwiebelartig, raucht an der Luft und verbrennt bald mit leuchtender Flamme. In Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Es oxydirt sich schon beim Stehen seiner alkoholischen Lösung an der Luft. Triäthylstibin.

Man erhält es auf ähnliche Weise wie das Trimethylstibin. Auch die Zusammensetzung seiner Verbindungen ist der der Trimethylstibinverbindungen analog. Die wichtigsten sind:

Triäthylstibinoxyd	$Sb(\Theta_2 H_5')_3 \Theta$	Sättigungsverhältniss: $Sb R_5'$
Triäthylstibinsulfid	$Sb(\Theta_2 H_5')_3 S$	
Triäthylstibinchlorür	$Sb(\Theta_2 H_5')_3 Cl_2$	
Triäthylstibinjodür	$Sb(\Theta_2 H_5')_3 J_2$	
Triäthylstibinbromür	$Sb(\Theta_2 H_5')_3 Br_2$	

Das Triäthylstibinoxyd verbindet sich mit Säuren zu zwei Reihen von Salzen, welche 1 oder 2 Mol. Säure enthalten.

Stibäthyliumhydroxyd $Sb(\Theta_2 H_5')_4 (\Theta H)$.

Bildungsweise, allgemeiner Charakter und Eigenschaften dieser Verbindung sind analog denen des Arsen- und Stibmethylium- und des Arsenäthyliumoxydhydrats. Stibäthyliumhydroxyd.

Digitized by Google

Aethyl und einwerthige Metalle.

Kalium-äthyl und Natrium-äthyl.

Aethylkalium; Kaliumäthyl: $K\,C_2H_5'$, bildet sich bei der Behandlung von Zinkäthyl mit Kalium, wobei Zink als solches abgeschieden wird, nach der Formelgleichung:

$$Zn(C_2H_5')_2 + 2K = 2(K\,C_2H_5') + Zn$$

Die Verbindung ist krystallisirbar, aber noch nicht rein dargestellt. Wasser zersetzt sie augenblicklich.

Mit Kohlensäure behandelt verwandelt sich das Kaliumäthyl in propionsaures Kalium:

$$K\,C_2H_5 + C\,O_2 = C_3H_5K\,O_2$$

Aethylnatrium; Natriumäthyl: $Na\,C_2H_5'$, verhält sich in allen Stücken wie die obige Verbindung.

Aethyl und zweiwerthige Metalle.

Hier kommen vorzugsweise die Verbindungen mit Zink und Quecksilber in Betracht:

Zinkäthyl; Aethylzink: $Zn(C_2H_5')_2$ oder $Zn''\left\{\begin{matrix}C_2H_5'\\C_2H_5'\end{matrix}\right.$

Zinkäthyl.

Farblose, durchdringend riechende Flüssigkeit, welche bei 118° C. siedet und ein specifisches Gewicht von 1,182 hat. An der Luft entzündet es sich und verbrennt mit weisser leuchtender Flamme; durch Wasser wird es in Aethylhydrür und Zinkoxydhydrat umgesetzt.

Diese wichtige Verbindung, welche den Ausgangspunkt für die Darstellung zahlreicher metallhaltiger organischer Radicale bildet, wie aus dem Vorstehenden zur Genüge erhellt, ist kein Radical, da sie dem höchsten Sättigungsverhältnisse des Zinks entspricht.

Das Zinkäthyl bildet sich bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Zink in höherer Temperatur und unter starkem Drucke.

Darstellung.

Die bequemste Darstellungsweise besteht aber darin, eine Legirung von 4 Thln. Zink und 1 Thl. Natrium fein gepulvert, mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Jodäthyl zu übergiessen, in einer Kohlensäureatmosphäre zuerst gelinde zu erwärmen, wobei sich eine Doppelverbindung: Zinkäthyl-Jodzink bildet und dann einfach das Zinkäthyl abzudestilliren.

Die ätherische Lösung des Zinkäthyls geht bei Sauerstoffzutritt in Aethyloxyd-Zinkoxyd, ein weisses Pulver, über: $C_4H_{10}O\,.\,Zn\,O$, welches mit Wasser sich in Alkohol und Zinkoxydhydrat umsetzt.

Bei der Einwirkung von Stickoxyd auf Zinkäthyl entsteht eine eigenthümliche stickstoffhaltige Säure (Dinitroäthylsäure), deren Zinksalz die empirische Formel $C_4H_{10}Zn\,N_2O_2$ ergiebt. Durch Einwirkung von schwefliger Säure entsteht das Zinksalz einer Säure, deren empirische Formel $C\,H_4S\,O_2$ (Methylodithionsäure) ist. Die Constitution beider Säuren ist noch nicht aufgeklärt.

Hydrargyräthyle. Mit Quecksilber vereinigt sich das Aethyl in zwei Verhältnissen: Hydrargyräthyle.

Zu: Quecksilberäthyl: $Hg(\Theta_2 H_5')$
und Quecksilberdiäthyl: $Hg(\Theta_2 H_5')_2$

Das Quecksilberäthyl ist im freien Zustande nicht bekannt, sondern nur in seinen gesättigten Verbindungen, als:

$Hg(\Theta_2 H_5)J$ = Quecksilberäthyljodür } krystallisirbar
$Hg(\Theta_2 H_5)Cl$ = Quecksilberäthylchlorür } krystallisirbar
$Hg(\Theta_2 H_5)\Theta H$ = Quecksilberäthyloxydhydrat (stark ätzende Flüssigkeit)

Die Bildungsweisen des Jodürs sind dieselben wie die des Quecksilbermethyljodürs, das Oxydhydrat erhält man aus dem Jodür oder Chlorür bei der Behandlung mit Silberoxyd. Das Chlorür erhält man durch Fällung der Quecksilberäthyloxydsalze mit Salzsäure und bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Quecksilberchlorid.

Quecksilberdiäthyl: $Hg(\Theta_2 H_5')_2$, ist eine farblose, bei 156° C. siedende Flüssigkeit von 2,44 specif. Gew., unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Verhält sich als gesättigte Verbindung nicht wie ein Radical. Quecksilberdiäthyl.

Man erhält das Quecksilberdiäthyl bei der Behandlung von Quecksilberchlorid oder Quecksilberäthylchlorid mit Zinkäthyl, ebenso auch bei der Einwirkung von Quecksilbermethylchlorür auf Zinkäthyl.

Weniger genau studirt ist

Magnesiumäthyl: $Mg(\Theta_2 H_5')_2$. Flüchtige, unangenehm riechende, an der Luft sich entzündende und Wasser mit Heftigkeit zersetzende Flüssigkeit. Bildet sich bei der Einwirkung von Magnesium auf Jodäthyl in zugeschmolzenen erhitzten Röhren. Magnesiumäthyl.

Aethyl und dreiwerthige Metalle.

Wir zählen hierher die Aethylverbindungen des Wismuths, des Aluminiums und des Bors.

Man hat Grund, zwei Wismuthäthylverbindungen anzunehmen, nämlich: Wismuthäthyle.

Wismuthmonoäthyl . . . . $Bi(\Theta_2 H_5')$
Wismuthtriäthyl . . . . $Bi(\Theta_2 H_5')_3$

ersteres ist im freien Zustande nicht bekannt, sondern nur als Chlorür und Jodür: $Bi(\Theta_2 H_5)Cl_2$ und $Bi(\Theta_2 H_5)J_2$, und als Oxyd: $Bi(\Theta_2 H_5)\Theta$. Das Wismuthmonäthyloxyd verbindet sich mit 2 Mol. Säure zu Salzen.

Das **Wismuthtriäthyl:** $Bi(\Theta_2 H_5')_3$, ist eine unangenehm riechende, selbstentzündliche Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Vereinigt sich direct mit Jod. Seine alkoholische Lösung mit Salzsäure und Quecksilberchlorid versetzt, giebt Quecksilberäthylchlorür: $Hg(\Theta_2 H_5)Cl$ und Wismuthmonäthylchlorür.

Digitized by Google

Das Wismuthtriäthyl erhält man bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Wismuthnatrium.

Aluminium-äthyl.

Aluminiumäthyl: $Al(Ɵ_2H_5')_3$, ist nur in Verbindung mit Jodaluminium als eine farblose, durchdringend riechende, bei etwa 340° siedende Flüssigkeit bekannt, welche an der Luft stark raucht und das Wasser explosionsartig zersetzt. Verbrennt in Sauerstoffgas und in Chlorgas mit violetter Flamme. Wird bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Aluminium unter starkem Drucke in höherer Temperatur erhalten.

Bortriäthyl: $Bo(Ɵ_2H_5)_3$ oder $\left.\begin{matrix} Ɵ_2H_5' \\ Ɵ_2H_5' \\ Ɵ_2H_5' \end{matrix}\right\} Bo$ oder $\left\{\begin{matrix} Ɵ_2H_5 \\ BoƟ_2H_5 \\ Ɵ_2H_5 \end{matrix}\right.$
(Triäthylborin)

Bortriäthyl.

Farblose, bewegliche, heftig riechende, bei 95° C. siedende Flüssigkeit von 0,69 specif. Gew., an der Luft sich von selbst entzündend und mit grüner, russender Flamme verbrennend; bei nur allmählichem Luftzutritt oxydirt es sich zu einer bei 125° C. siedenden Flüssigkeit, deren empirische Formel $Bo(Ɵ_2H_5)_3Θ_2$ ist, und die mit Wasser sogleich in Alkohol und eine Verbindung von der Formel $Bo(Ɵ_2H_5)_2Θ_2$ zerfällt. Mit Ammoniak verbindet sich das Bortriäthyl zu $NH_3, Bo(Ɵ_2H_5)_3$, einer öligen Flüssigkeit.

Man erhält das Bortriäthyl durch Behandlung von Borsäureäthyläther mit Zinkäthyl in ganz analoger Weise wie das Bortrimethyl (vergl. S. 138).

Auch ein Bordiäthyl scheint zu existiren. Das Chlorür desselben, $Bo(Ɵ_2H_5)_2Cl$, bildet sich neben Aethylhydrür bei der Einwirkung concentrirter Salzsäure auf Bortriäthyl. Die Verbindung $Bo(Ɵ_2H_5)_2Θ_2$ ist wahrscheinlich das Oxyd dieses Bordiäthyls.

Aethyl und vierwerthige Metalle.

Stannäthyle.

Stannäthyle. Zinnäthyle. Die Aethylverbindungen des Zinns gehen den Methylverbindungen dieses Metalls genau parallel und stimmen damit auch in ihren Eigenschaften sehr nahe überein.

Wir haben daher folgende Stannäthyle:

$Sn(Ɵ_2H_5')_2$ = Stanndiäthyl
$Sn(Ɵ_2H_5')_3$ = Stanntriäthyl
$Sn(Ɵ_2H_5')_4$ = Stanntetäthyl

Stanndiäthyl verhält sich als zwei-, Stanntriäthyl als einatomiges Radical, das dem Sättigungsverhältniss $Sn^{IV}R_4'$ entsprechende Stanntetäthyl besitzt den Charakter einer gesättigten Verbindung.

Stanndiäthyl: $Sn(Ɵ_2H_5')_2$, ist ein farbloses dickflüssiges Oel von 1,558 specif. Gew. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Beim Erhitzen zerfällt es in metallisches Zinn und Stanntetäthyl:

$$2(Sn[Ɵ_2H_5]_2) = Sn(Ɵ_2H_5)_4 + Sn$$

Man erhält das Stanndiäthyl bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Zinnnatrium, wobei sich Stanndiäthyl- und Stanntriäthyljodür bilden. Die ätherische, unter Luftabschluss bereitete Lösung beider, giebt nach dem Abdestilliren des Aethers, beim Versetzen mit Alkohol und Eindampfen Stanndiäthyl und Stanntriäthyl im freien Zustande.

Folgende Verbindungen des Stanndiäthyls sind dargestellt:

Stanndiäthyloxyd	$Sn(C_2H_5')_2O$	Sättigungsverhältniss: $Sn^{IV}R'_4$
Stanndiäthyljodid	$Sn(C_2H_5')_2J_2$	
Stanndiäthylchlorid	$Sn(C_2H_5')_2Cl_2$	
Stanndiäthylbromid	$Sn(C_2H_5')_2Br_2$	
Stanndiäthyljodocyanid . .	$Sn(C_2H_5')_2JCy$	
Stanndiäthylrhodanid . . .	$Sn(C_2H_5')_2(CNS)_2$	

Das Stannäthyloxyd, durch Fällung des Stannäthyljodids mit Ammoniak erhalten, ist ein weisses, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver, welches mit Säuren Salze bildet. Die Verbindungen des Stannäthyls mit Chlor, Brom und Jod sind krystallisirbar.

Stanntriäthyl.

Stanntriäthyl: $Sn(C_2H_5')_3$, ist eine farblose, ölige, in Alkohol unlösliche, bei der Destillation sich theilweise zersetzende Flüssigkeit, welche sich schon in der Kälte und direct mit Sauerstoff, Brom, Chlor und Jod verbindet.

Man erhält das Stanntriäthyl bei der Behandlung der Stanndiäthyl und Stanntriäthyl enthaltenden ätherischen Lösung des Productes der Einwirkung von Jodäthyl auf Zinnnatrium (80 Thle. Zinn, 20 Thle. Natrium); man fällt mit Alkohol das darin unlösliche Stanntriäthyl aus, während Stanndiäthyl gelöst bleibt und aus der alkoholischen Lösung durch Wasser abgeschieden wird.

Von den Verbindungen des Stanntriäthyls erwähnen wir folgende:

Stanntriäthyloxyd . . .	$Sn\left.\begin{matrix}(C_2H_5')_3\\(C_2H_5')_3\end{matrix}\right\}O$	Sättigungsverhältniss: $Sn^{IV}R'_4$
Stanntriäthylchlorid . .	$Sn(C_2H_5')_3Cl$	
Stanntriäthylbromid . .	$Sn(C_2H_5')_3Br$	
Stanntriäthyljodid . . .	$Sn(C_2H_5')_3J$	
Stanntriäthylcyanid . .	$Sn(C_2H_5')_3(CN)$	

Das Stanntriäthyloxyd, im wasserfreien Zustande ein klares Oel, verbindet sich mit Wasser zu Stanntriäthyloxydhydrat: $Sn(C_2H_5)_3(OH)$, welches sich bei der Zersetzung des Stanndiäthyljodids mit Kalihydrat bildet und farblose glänzende Prismen darstellt, die bei 45° C. schmelzen und bei 272° C. destilliren. Löst sich in Wasser, Alkohol und Aether.

Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch und ist eine kräftige Salzbase. Die Salze krystallisiren leicht, sind sehr löslich und besitzen einen stechenden Geruch.

Die Jodüre, Bromüre und Chlorüre sind ölige Flüssigkeiten von heftigem, angreifendem Geruch.

So wie das Jodzinn bilden auch Stannäthyljodüre mit Ammoniak krystallisirte Doppelverbindungen. Stanntriäthyljodür-Ammoniak hat die Formel: $Sn(C_2H_5)_3J, 2H_3N$.

Stanntetraäthyl.

Stannteträthyl: $Sn(C_2H_5')_4$. Klare, farblose, bei 180° bis 181° C. siedende Flüssigkeit von ätherartigem Geruch und 1,187 specif. Gew., bildet sich beim Erhitzen von Stanndiäthyl, bei der Einwirkung von Stanndiäthyljodür auf Zinkäthyl, endlich bei der Behandlung von Zink-

Digitized by Google

äthyl mit Zinnchlorid. Verhält sich als eine gesättigte Verbindung und nimmt weitere Elemente nicht auf. Jod und Brom entfernen vielmehr daraus einen Theil des Aethyls und führen es in Stanntriäthyl über.

Auch gemischte Stannäthyle sind dargestellt, nämlich:

Trimethylstannäthyl: $Sn(CH_3')_3(C_2H_5')$
Triäthylstannmethyl: $Sn(C_2H_5')_3(CH_3')$.

Bleiäthyle. **Bleiäthyle.** Von derartigen Verbindungen, in welchen das sonst zweiwerthige Blei vierwerthig fungirt, kennt man:

Bleitriäthyl: $Pb(C_2H_5')_3$
Bleiteträthyl: $Pb(C_2H_5')_4$

Bleitriäthyl: $Pb(C_2H_5')_3$, ist im isolirten Zustande noch wenig bekannt. Es ist eine an der Luft nicht rauchende Flüssigkeit, welche mit Jod und Brom explodirt. An der Luft oxydirt sie sich zu Bleitriäthylhydroxyd.

Man erhält das Bleitriäthyl bei der Einwirkung von Jodäthyl auf eine Legirung von Blei und Natrium.

Das Bleitriäthyl ist ein Radical, und vereinigt sich mit Chlor und Sauerstoff zu Verbindungen, welche dem Sättigungsverhältniss PbR_4' entsprechen:

$Pb(C_2H_5')_3Cl$ = Bleitriäthylchlorür,
$2(Pb(C_2H_5')_3)O$ = Bleitriäthyloxyd,
$Pb(C_2H_5')_3(OH)$ = Bleitriäthyloxydhydrat (starke Salzbase),
$Pb(C_2H_5')_3O, A$ = Bleitriäthyloxydsalze,
A = einer beliebigen Sauerstoffsäure.

Bleiteträthyl: $Pb(C_4H_5')_4$, dem höchsten Sättigungsverhältniss des Bleies entsprechend, ist aus diesem Grunde auch kein Radical, d. h. es ist nicht fähig, weitere Elemente oder Radicale aufzunehmen. Es stellt eine farblose, an der Luft nicht rauchende Flüssigkeit dar, die bei 200° C. unter partieller Zersetzung siedet und beim Erhitzen an der Luft mit orangegelber, am Rande grüngesäumter Flamme verbrennt. Specifisches Gewicht 1,62.

Salzsäure zerlegt das Bleiteträthyl in Dimethyl und Bleitriäthylchlorür: $Pb(C_2H_5)_4 + HCl = C_2H_6 + Pb(CH_5)_3Cl$.

Man erhält das Bleiteträthyl am einfachsten durch Behandlung von trockenem Chlorblei mit Zinkäthyl und Destillation.

Telluräthyl. **Telluräthyl; Tellurdiäthyl**: $Te(C_2H_5')_2$.

Rothe schwere Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Siedet noch unter 100° C. und ist leicht entzündlich. Es verbrennt mit weisser Flamme. Diese Verbindung verhält sich wie ein zweiatomiges Radical, und verbindet sich mit Sauerstoff, Chlor, Jod u. s. w. Tellur fungirt daher darin vierwerthig. Die Formeln dieser Verbindungen sind nachstehende:

$Te(C_2H_5')_2O$ = Telluräthyloxyd,
$Te(C_2H_5')_2Cl_2$ = Telluräthylchlorür,
$Te(C_2H_5')_2J_2$ = Telluräthyljodür,
$Te(C_2H_5')_2Br_2$ = Telluräthylbromür.

Das Telluräthyloxyd ist eine Salzbase und verbindet sich mit Säuren zu Salzen. Durch Auflösen des Telluräthyls in Salpetersäure erhält man das salpetersaure Telluräthyloxyd. Man erhält das Telluräthyl bei der Destillation von Tellurkalium mit äthylschwefelsaurem Kali, sonach ganz analog dem Aethylsulfür, von dem es aber im chemischen Verhalten sich ebensoweit entfernt, als das Tellur in dem seinigen sich den Metallen nähert.

Siliciumäthyl; Siliciumteträthyl: $Si(C_2H_5')_4$.

Farblose, sehr leichte, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, mit leuchtender Flamme unter Verbreitung eines weissen, aus Kieselsäure bestehenden Rauches verbrennend. Wird von concentrirter Kalilauge nicht angegriffen. Siliciumäthyl.

Verhält sich im Allgemeinen wie eine gesättigte Verbindung. Behandelt man es mit Chlor, so tritt kein Aethyl aus, sondern es entstehen gechlorte Substitutionsproducte, zunächst eine Verbindung, in welcher 1 Atom H durch 1 Atom Chlor ersetzt ist:

$Si(C_2H_5)_3(C_2H_4Cl)$, eine bei 185° siedende Flüssigkeit. Behandelt man diese mit essigsaurem Kalium, so wird das Chlor als Chlorkalium eliminirt und es entsteht eine sehr merkwürdige siliciumhaltige Verbindung, ein zusammengesetzter Aether, in welchem 1 Atom Kohlenstoff des Radicals durch 1 Atom Silicium substituirt ist. Die Bildung dieser Verbindung erfolgt nach nachstehender Formelgleichung:

$$Si(C_2H_5)_3(C_2H_4Cl) + \left.\begin{matrix}C_2H_3O' \\ K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O' \\ SiC_8H_{19}'\end{matrix}\right\}O + \begin{matrix}K \\ Cl\end{matrix}$$

Einfach gechlortes Siliciumtetrathyl	Essigsaures Kalium	Essigsaures Siliconony	Chlorkalium

Behandelt man das essigsaure Siliconony mit alkoholischer Kalilauge, so erhält man nach der Formelgleichung

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O' \\ SiC_8H_{19}'\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K \\ H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O' \\ K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SiC_8H_{19}' \\ H\end{matrix}\right\}O$$

Essigsaures Siliconony	Kalihydrat	Essigsaures Kalium	Silicononyl-alkohol

Silico-Nonylalkohol (Silico-Pelargylalkohol): $C_8SiH_{20}O$, eine in Wasser unlösliche, bei etwa 190° C. siedende, campherartig riechende Flüssigkeit, welche als der Alkohol des einatomigen Radicals Nonyl oder Pelargyl betrachtet werden kann, in welch letzterem 1 Atom C durch 1 Atom Si substituirt ist. Wenn die Interpretation richtig, der einzig bekannte Fall einer Substitution des Kohlenstoffs in organischen Verbindungen. Silico-Nonyl-alkohol.

Siliciumtetrathyl bildet sich bei der Einwirkung von Chlorsilicium auf Zinkäthyl in höherer Temperatur und in zugeschmolzenen Röhren.

Zu den Aethylverbindungen zählt man noch Diäthyl (sogenanntes freies Aethyl) und Aethylhydrür (Aethylwasserstoff). Letzteres aber ist identisch mit Dimethyl und daher bereits beschrieben.

Diäthyl: $\left\{\begin{matrix} C_2 H_5' \\ C_2 H_5' \end{matrix}\right.$

Diäthyl.

So wenig wie das Dimethyl ist das Diäthyl ein Radical, sondern stellt ein gesättigtes Molekül dar, in welchem sämmtliche Verwandtschaftseinheiten der beiden C-Atome durch Wasserstoff befriedigt sind.

Man erhält das Diäthyl durch Einwirkung des Sonnenlichts auf Jodäthyl, oder durch Einwirkung des Zinks auf Jodäthyl bei höherer Temperatur: $2\,(C_2 H_5 J) + Zn = Zn J_2 + 2\,(C_2 H_5)$.

Farbloses coërcibles Gas, welches bei einem Drucke von $2^1/_2$ Atmosphären und $+\ 3^0$ sich zu einer farblosen beweglichen, bei ungefähr $-\ 23^0$ siedenden Flüssigkeit verdichtet. Es besitzt einen schwachen ätherartigen Geruch, ist in Wasser beinahe unlöslich, dagegen in Weingeist leicht löslich. Aus der weingeistigen Lösung wird es durch Wasser ausgeschieden; es ist brennbar und brennt mit heller leuchtender Flamme. Rauchende Schwefelsäure, concentrirte Salpetersäure und Chromsäure wirken darauf nicht ein, auch vereinigt es sich nicht direct mit Sauerstoff und anderen Metalloiden.

Gechlorte Derivate der Aethylverbindungen.

Gechlorte Derivate der Aethylverbindungen.

Auch in der Reihe der Aethylverbindungen entstehen durch die Einwirkung des Chlors zahlreiche Substitutionsproducte, die jedoch, so interessant auch ihre Beziehungen sind, mit Ausnahme des sogenannten *Aether anaestheticus*, von keiner praktischen Bedeutung erscheinen, daher es für den Zweck unseres Lehrbuches genügen wird, nur das Allgemeine darüber mitzutheilen.

So bildet sich durch Einwirkung von Chlor auf Aethyläther:

Einwirkung des Chlors auf Aether,

$$\left.\begin{matrix} C_2 (H_4 Cl') \\ C_2 (H_4 Cl') \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} C_2 (H_3 Cl_2') \\ C_2 (H_3 Cl_2') \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} C_2 Cl_5' \\ C_2 Cl_5' \end{matrix}\right\} O$$

Monochloräther — Dichloräther — Perchloräther

auf Chloräthyl.

Auch das Chloräthyl giebt mit Chlor behandelt Substitutionsproducte, indem allmählich sämmtlicher Wasserstoff darin durch Chlor vertreten wird. Es sind auf diese Weise dargestellt:

$$\left.\begin{matrix} C_2 (H_4 Cl') \\ Cl \end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix} C_2 (H_3 Cl_2') \\ Cl \end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix} C_2 (H_2 Cl_3') \\ Cl \end{matrix}\right\} \quad \begin{matrix} C_2 (H Cl_4') \\ Cl \end{matrix} \quad \left.\begin{matrix} C_2 Cl_5' \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

einfach- zweifach- dreifach- vierfach- fünffach-
gechlortes Chloräthyl.

Aether anaestheticus.

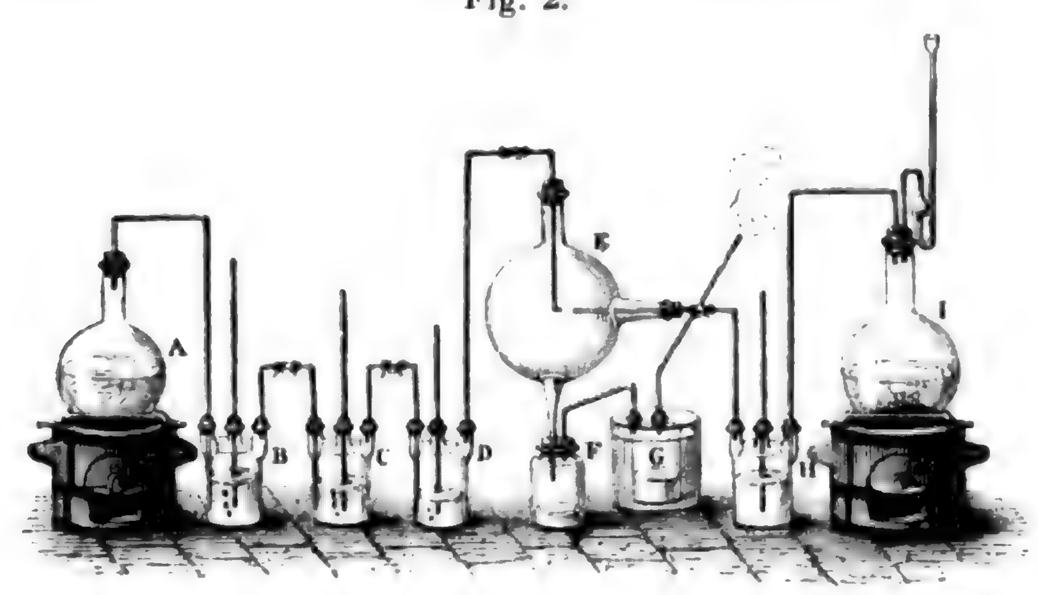
Das vierfach gechlorte Chloräthyl, das Tetrachloräthylchlorür, oder ein Gemenge dieses mit dem Trichloräthylchlorür, findet in neuerer Zeit zu örtlichen Anästhesirungen unter dem Namen ***Aether anaestheticus*** vielfache ärztliche Anwendung.

Der *Aether anaestheticus* ist eine klare farblose Flüssigkeit von ätherisch-aromatischem Geruch und süsslich brennendem Geschmack. Er löst sich leicht in Aether, Alkohol, ätherischen und fetten Oelen. In Wasser ist er unlöslich. Er ist nicht entzündlich und reagirt völlig neutral. Sein Siedepunkt schwankt zwischen $+\ 110^0$ und 130^0 C. Sein specif. Gewicht ist $= 1{,}6$.

Die Darstellung dieses Präparates ist sehr umständlich. Zweckmässig wendet man dazu nachstehenden Apparat an.

In dem Kolben *A* wird aus Alkohol und rauchender Salzsäure Chloräthyl entwickelt, welches in *B* mit Wasser gewaschen, in *C* durch concentrirte Schwefelsäure und in *D* noch einmal durch Wasser geleitet wird. In *E* trifft

Fig. 2.



das Chloräthyl mit Chlorgas zusammen, das man aus dem Kolben *I* entwickelt und in *H* mit Wasser gewaschen hat. Die durch die Einwirkung beider Gase entstehenden Producte verdichten sich zum Theil zu einer Flüssigkeit, die in Tropfen in das Gefäss *F* rinnt, während die flüchtigeren Producte in der kalt gehaltenen Flasche *G* sich ansammeln, aus welcher das gebildete Chlorwasserstoffgas entweicht. Der Ballon *E* muss zu Anfang der Operation dem Sonnenlicht ausgesetzt sein, doch ist zu starkes Sonnenlicht schädlich. Auch kann man das Sonnenlicht entbehren, wenn die Wände des Ballons *E* mit der Flüssigkeit benetzt werden, die bei der ersten Einwirkung des Chlors auf Chloräthyl entsteht. Die so erhaltenen Producte werden so lange der wiederholten Einwirkung des Chlors ausgesetzt, bis sie das specifische Gewicht von 1,6 erreichen und sich Krystalle von Kohlensuperchlorür auszuscheiden beginnen. Man reinigt hierauf das Product durch Waschen mit Wasser, mit kohlensaurem Natron, dann wieder mit Wasser, entwässert mit Chlorcalcium und unterwirft es der fractionirten Destillation, wobei das, was von 110° C. an übergeht, als *Aether anaestheticus* besonders aufgefangen wird. Dem Destillat beigemengtes Kohlensuperchlorür scheidet man durch eine nochmalige Rectification ab. (Genaue Beschreibung der Methode Suchenden ist zu empfehlen: Handwörterbuch der Chemie von Liebig und Poggendorff. 2te Aufl. Bd. I. S. 213 und Jassoy, Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XXVII, Seite 79.)

Durch die Einwirkung des Chlors auf Alkohol bilden sich verschiedene Producte, unter anderen auch Chloral, worauf wir später näher eingehen werden. Einwirkung des Chlors auf Alkohol

Aehnliche Substitutionsproducte durch Chlor, Brom und Jod entstehen aus den Aethylaminen, z. B.: auf Aethylamin.

$$\left.\begin{matrix}C_2(H_3Cl_2')\\H\\H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}C_2(H_3Br_2')\\H\\H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}C_2(H_3J_2')\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Dichloräthylamin Dibromäthylamin Dijodäthylamin

Digitized by Google

Propylverbindungen.

Radical: Propyl oder Trityl C_3H_7'.

Propylverbindungen.

So wie man das Aethyl als methylirtes Methyl, d. h. als Methyl betrachten kann, in welchem 1 Atom H durch Methyl CH_3 substituirt ist, so erscheint vom Standpunkte der chemischen Structur das Propyl als methylirtes Aethyl, d. h. als Aethyl, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch Methyl CH_3 ersetzt ist, also $\left\{\begin{matrix} CH_2.CH_3 \\ CH_2. \end{matrix}\right.$ Es ist einatomig, weil von den Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffkerns eine ungesättigt ist. Nimmt man an, dass die Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffs unter sich gleich sind, so ist eine Isomerie beim Methyl und beim Aethyl vom Standpunkte der chemischen Structur nicht denkbar. Beim Propyl dagegen sind zwei Isomere möglich, nämlich:

$$\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2. \end{matrix}\right. \qquad \qquad \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH. \\ CH_3 \end{matrix}\right.$$

Propyl (methylirtes Aethyl) — Isopropyl (dimethylirtes Methyl)

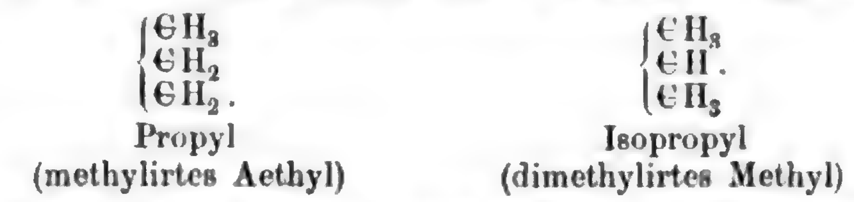
In der That sind zwei Radicale von der Formel C_3H_7' bekannt.

Von den Verbindungen des Propyls kennt man nur wenige: den **Propylalkohol**, C_3H_8O, die **Propylschwefelsäure** und das **Propylamin**.

Propylalkohol.

Syn. Tritylalkohol.

$$\left.\begin{matrix} C_3H_7' \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2.OH \end{matrix}\right. =$$



Typenformel — Structurformel

Propylalkohol.

Der Propylalkohol stellt eine angenehm nach Früchten riechende Flüssigkeit dar, welche leichter als Wasser, darin löslich, aber damit nicht in allen Verhältnissen mischbar ist. Er siedet bei 96° C. und seine Dampfdichte wurde = 2,02 gefunden. Chlorcalcium scheidet ihn aus der wässerigen Lösung als obenaufschwimmende Schicht ab.

Vorkommen und Darstellung.

Der Propylalkohol ist in den Gährungsproducten der Weintrestern enthalten und zwar in den daraus gewonnenen Fuselölen. Von den übrigen Substanzen wird er durch fractionirte Destillation getrennt. Bei der Behandlung mit oxydirenden Agentien geht er in Propylaldehyd und die ihm zugehörige Säure: in Propionsäure über:

$$\underset{\text{Propylalkohol}}{C_3H_8O} + O = \underset{\text{Propylaldehyd}}{C_3H_6O} + H_2O$$

$$\underset{\text{Propylaldehyd}}{C_3H_6O} + O = \underset{\text{Propionsäure}}{C_3H_6O_2}$$

Propylschwefelsäure: $C_3H_7{}'.H.SO_4$ oder $\left.\begin{matrix}SO_2{}''\\ C_3H_7.H\end{matrix}\right\}O_2$

Diese Aethersäure bildet sich beim Vermischen des Propylalkohols mit Schwefelsäure. Man verdünnt die Mischung mit Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Kali und zieht aus der im Wasserbade zur Trockne gebrachten Masse durch Alkohol das propylschwefelsaure Kali aus, welches in feinen, in Wasser leicht löslichen Nadeln anschiesst. Auch das Barytsalz der Säure ist dargestellt, die Eigenschaften der freien reinen Säure aber sind nicht bekannt. Propylschwefelsäure

Propylamin: C_3H_9N oder $\left.\begin{matrix}C_3H_7{}'\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$ oder $\left\{\begin{matrix}CH_3\\ CH_2\\ CH_2.NH_2\end{matrix}\right.$
(Tritylamin)

Diese Base ist mit dem Trimethylamin isomer und es scheint dieses häufig für ersteres gehalten zu sein. Wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von starkem, an Ammoniak erinnerndem Geruch, in Wasser unter starker Wärmeentwickelung in grosser Menge löslich. Siedet bei 49,7° C. und verbrennt an der Luft erhitzt mit leuchtender Flamme. Propylamin

Bildet mit Säuren wohlcharakterisirte Salze, die krystallisirbar, aber sehr zerfliesslich sind. Das salzsaure Propylaminplatinchlorid: $2(C_3H_9N, HCl)PtCl_4$, bildet dunkelgoldgelbe, glänzende, in Alkohol und heissem Wasser lösliche Blättchen. Mit Jodäthyl vereinigt sich das Propylamin zu Propyltriäthyliumjodür: $C_3H_7(C_2H_5)_3NJ$.

Man erhält das Propylamin durch Behandlung des Aethylcyanürs (Propionitrils) mit Wasserstoff in *statu nascendi*: $C_3H_5N + 4H = C_3H_9N$.

Isopropylalkohol: $\left.\begin{matrix}C_3H_7{}'\\ H\end{matrix}\right\}O$ oder $\left\{\begin{matrix}CH_3\\ CH.OH\\ CH_3\end{matrix}\right.$

Farblose, bei + 84° C. siedende Flüssigkeit von 0,971 specif. Gew. Mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, wird bei — 20° C. noch nicht fest, ist optisch inactiv und wird aus der wässerigen Lösung durch kohlensaures Kali abgeschieden. Er liefert zusammengesetzte Aetherarten, Haloidäther, Aethersäuren, unterscheidet sich aber vom isomeren Propylalkohol und überhaupt allen wahren einatomigen Alkoholen dadurch, dass er bei der Behandlung mit oxydirenden Agentien keine eigenthümliche Säure und auch kein eigenthümliches Aldehyd, sondern Aceton liefert. Letzteres entsteht daraus durch Austritt von 2 H, also ähnlich wie die Aldehyde, ist aber ein in sich gesättigtes Molekül und nimmt keinen weiteren Sauerstoff auf. Den Uebergang des Isopropylalkohols durch Oxydation in Aceton erläutert beistehende Gleichung: Isopropylalkohol.

$$\left\{\begin{array}{l}\text{Ꞓ}H_3\\ \text{Ꞓ}H.\Theta H\\ \text{Ꞓ}H_3\end{array}\right. + \Theta = \left\{\begin{array}{l}\text{Ꞓ}H_3\\ \text{Ꞓ}\Theta\\ \text{Ꞓ}H_3\end{array}\right. + \left.\begin{array}{l}H\\ H\end{array}\right\}\Theta$$

Isopropylalkohol Aceton Wasser

Jenen des eigentlichen Propylalkohols in Propylaldehyd und Propionsäure die nachstehenden Gleichungen:

$$\left\{\begin{array}{l}\text{Ꞓ}H_3\\ \text{Ꞓ}H_2\\ \text{Ꞓ}H_2.\Theta H\end{array}\right. + \Theta = \left\{\begin{array}{l}\text{Ꞓ}H_3\\ \text{Ꞓ}H_2\\ \text{Ꞓ}\Theta H\end{array}\right. + \left.\begin{array}{l}H\\ H\end{array}\right\}\Theta$$

Propylalkohol Propylaldehyd

$$\left\{\begin{array}{l}\text{Ꞓ}H_3\\ \text{Ꞓ}H_2\\ \text{Ꞓ}.\Theta H\end{array}\right. + \Theta = \left\{\begin{array}{l}\text{Ꞓ}H_3\\ \text{Ꞓ}H_2\\ \text{Ꞓ}\Theta.\Theta H\end{array}\right.$$

Propylaldehyd Propionsäure

Die Differenz des Propyl- und Isopropylalkohols ist in der verschiedenen chemischen Structur begründet.

Die Theorie der chemischen Structur erklärt die Verschiedenheit des Verhaltens des Propyl- und des Isopropylalkohols aus der verschiedenen Lagerung der Atome.

Indem sie annimmt, dass bei den wahren (primären) Alkoholen sich die Hydroxylgruppe ΘH stets an die freie Verwandtschaftseinheit eines am Ende der Kette liegenden Kohlenstoffatoms anlagert und an diesem Atome auch alle weiteren Veränderungen vor sich gehen, die bei dem Uebergange in die Säure in der Substitution von 2 At. Wasserstoff durch 1 At. Sauerstoff bestehen, leuchtet es ein, dass Alkohole von der Constitution: $\left\{\begin{array}{l}\text{Ꞓ}H_3\\ \text{Ꞓ}H.OH\\ \text{Ꞓ}H_3\end{array}\right.$, bei welchen das Hydroxyl mit einem in der Mitte der Kette liegenden Kohlenstoffatome verbunden ist, nach obigem Modus nicht in Säuren übergehen können, indem an einem solchen Kohlenstoffatom, welches nur zwei nicht durch die benachbarten Kohlenstoffatome gebundene Verwandtschaftseinheiten enthält, von dem Hydroxyl abgesehen, eine Vertretung von 2 At. (hier nicht vorhandenen) Wasserstoffs durch 1 Atom Θ nicht möglich ist.

Die Theorie nennt Alkohole der letzteren Art secundäre oder auch wohl Pseudoalkohole.

Bildungsweisen.

Der Isopropylalkohol wird auf mehrfache Weise erhalten. So durch Behandlung von Aceton, Acrolein, Dichlorhydrin mit Natriumamalgam (Wasserstoff *in statu nascendi*), nach folgenden Formelgleichungen:

$$\text{Ꞓ}_3H_6\Theta + 2H = \text{Ꞓ}_3H_8\Theta$$

Aceton

$$\text{Ꞓ}_3H_4\Theta + 4H = \text{Ꞓ}_3H_8\Theta$$

Acroleïn

$$\text{Ꞓ}_3H_6Cl_2\Theta + 4H = \text{Ꞓ}_3H_8\Theta + 2HCl$$

Dichlorhydrin

Ferner beim Kochen einer schwach sauren Auflösung von salpetrigsaurem Propylamin, welches dabei in Stickstoff, Wasser und Isopropylalkohol zerfällt: ($\text{Ꞓ}_3H_9N, HN\Theta_2 = \text{Ꞓ}_3H_8\Theta + 2N + H_2\Theta$), durch Reduction des Propylenalkohols und Glycerins, endlich scheint bei der Be-

handlung von Glycoljodhydrin (Aethylenoxyjodür) mit Zinkmethyl Isopropylalkohol sich zu bilden.

Derivate des Isopropylalkohols.

Von Derivaten des Isopropylalkohols sind dargestellt:

Isopropylschwefelsäure: $Є_3H_7'.HSΘ_4$, durch Einwirkung von Propylen: $Є_3H_6$, auf concentrirte Schwefelsäure; zerfällt beim Kochen mit Wasser schon in Isopropylalkohol und Schwefelsäure.

Isopropylchlorür: $Є_3H_7'Cl$, leichte, bewegliche Flüssigkeit von 0,874 specif. Gew. und + 36 bis + 38° Siedpunkt.

Isopropylbromür: $Є_3H_7'Br$, dem Bromoform ähnlich riechende Flüssigkeit von 1,32 specif. Gew. und + 60 bis + 63° C. Siedpunkt.

Isopropyljodür: $Є_3H_7'J$, farblose, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, von 1,73 specif. Gewicht bei 0° und + 89° C. Siedpunkt. Dieser Haloidäther bildet sich bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Isopropylalkohol, auf Glycerin und auf Propylen. Durch Behandlung mit oxalsaurem Silber verwandelt er sich in Oxalsäure-Isopropyläther, der beim Kochen mit Kali oxalsaures Kali und Isopropylalkohol liefert. Bei der Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure liefert er Trichlorhydrin, $Є_3H_5Cl_3$. Bei der Einwirkung endlich von Natrium bei Gegenwart von Aether giebt er neben Propylen und Propylhydrür

Di-Isopropyl.

Di-Isopropyl, $\left.\begin{matrix}Є_3H_7'\\Є_3H_7'\end{matrix}\right\}$, als farblose, bewegliche Flüssigkeit von 0,679 specif. Gewicht und + 58° C. Siedpunkt.

Butylverbindungen.

Radical Butyl (Tetryl): $Є_4H_9'$.

Butyl.

Das Radical Butyl kann als methylirtes Propyl betrachtet werden, d. h. als Propyl $Є_3H_7$, in welchem 1 At. H durch Methyl ersetzt ist: $\left\{\begin{matrix}ЄH_3\\ЄH_2\\ЄH_2\\ЄH_2\end{matrix}\right.$

Es ist einatomig, weil von den 10 Verwandtschaftseinheiten, der vier Kohlenstoffatome eine und zwar eine am Ende der Kette liegende Verwandtschaftseinheit ungesättigt erscheint. Isomere Radicale sind aber hier nicht weniger wie vier möglich, nämlich:

I.	II.	III.	IV.
$\left\{\begin{matrix}ЄH_3\\ЄH_2\\ЄH_2\\ЄH_2\end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix}ЄH_3\\ЄH_2\\ЄH.\\ЄH_3\end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix}ЄH_2.\\ЄHЄH_3\\ЄH_3\end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix}ЄH_3\\ЄЄH_3.\\ЄH_3\end{matrix}\right.$
Primäres Butyl	Secundäre Butyle		

Butylalkohol.

Syn. Tetrylalkohol.

$$\left.\begin{matrix}Є_4H_9'\\H\end{matrix}\right\}Θ$$

Typenformel.

$$\left\{\begin{matrix}ЄH_3\\ЄH_2\\ЄH_2\\ЄH_2ΘH\end{matrix}\right.$$

Structurformel.

Der Butylalkohol ist eine farblose, bewegliche, fuselartig und zugleich aber weinartig riechende Flüssigkeit; er ist leichter wie Wasser

(specifisches Gewicht = 0,8032), darin löslich, scheidet sich aber auf Zusatz von Salzen aus der wässerigen Lösung als leichtere ölige Schicht ab. Er siedet bei 109° C., ist leicht entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme. Durch schmelzendes Kalihydrat wird er unter Entwickelung von Wasserstoff in buttersaures Kali verwandelt:

$$\Theta_4 H_{10} \Theta + KH\Theta = \Theta_4 H_7 K \Theta_2 + 4 H$$

Kalium führt ihn unter Wasserstoffentwickelung in Kaliumbutylat über.

Vorkommen und Darstellung.

Der Butylalkohol ist ein Bestandtheil mancher im Handel vorkommenden Fuselöle und bildet sich bei der Gährung der Runkelrübenmelasse. Aus dem Fuselöl, welches bei Rectification des daraus gewonnenen Weingeistes zurückbleibt, wird er gewonnen.

Die Gewinnung des Butylalkohols aus diesem Material beruht auf einer fractionirten Destillation, die nach vorhergegangenen wiederholten Rectificationen, Kochen mit Kali und Entwässern durch Aetzkalk ausgeführt wird.

Derivate des Butylalkohols.

Die Derivate des Butylalkohols, welche in ziemlicher Zahl dargestellt sind, sind vorläufig ohne alles praktische Interesse und gehen in ihren Eigenschaften den entsprechenden Verbindungen der Aethyl-, Propyl- und Amylreihe vollständig parallel.

Butylchlorür, Butylbromür und **Butyljodür** sind ätherartige flüchtige Flüssigkeiten, das **Butylamin** eine stark ammoniakalisch, zugleich aber aromatisch riechende Flüssigkeit, zwischen 60° und 70° C. siedend, in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Findet sich unter den Destillationsproducten der Knochen und wurde früher unter dem Namen Petinin beschrieben. Die Bildungsweisen des Butylamins sind denen der anderen Aminbasen analog. **Butylhydrür** ist ein Bestandtheil des amerikanischen Erdöls.

Butylalkohol.

Auch mehrere zusammengesetzte Aether, **Butylmercaptan**, so wie das sogenannte freie Butyl, richtiger **Di-Butyl** $\left.\begin{matrix}\Theta_4 H_9 \\ \Theta_4 H_9\end{matrix}\right\}$ sind dargestellt.

Isobutylalkohol.

Isobutylalkohol (Butylenhydrat). Dieser dem Butylalkohol isomere secundäre Alkohol wird als eine bei 97° C. siedende, mit Wasser wenig, leicht mit Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit von 0,85 specifischem Gewicht (bei 0° C.) beschrieben.

Gewinnung und Structur.

Man erhält ihn auf mehrfache Weise: durch Behandlung des Isobutyljodürs (welches durch Destillation von Erythrit mit Jodwasserstoff erhalten wird) mit feuchtem Silberoxyd, durch Reduction von Butylenalkohol mittelst Jodwasserstoff, durch Einwirkung von Aethylenjodhydrin auf Zinkäthyl, endlich bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf gechlorten Aethyläther. Die Constitution dieses Alkohols ist noch zweifelhaft, vielleicht käme ihm die Structurformel: $\left\{\begin{matrix}\Theta H_3 \\ \Theta H_2 \\ \Theta H \Theta H \\ \Theta H_3\end{matrix}\right.$ zu, welcher das unter II. dargestellte Radical entspricht.

Digitized by Google

Pseudopropylcarbinol.

Ebenso zweifelhaft ist die Structur eines secundären Butylalkohols, welcher als primärer Pseudobutylalkohol, oder Pseudopropylcarbinol bezeichnet wird. Möglicher Weise kommt ihm die Formel: $\left\{\begin{matrix} CH_2OH \\ CH.CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right.$ zu. Er enthielte dann das unter III. dargestellte Radical. Dieser Alkohol siedet bei 107° bis 109° C., wie der normale Butylalkohol, liefert aber bei der Oxydation Isobuttersäurealdehyd und Isobuttersäure. Entsteht aus Butylenchlorhydrin.

Tertiärer Pseudobutylalkohol: (Trimethylcarbinol) $\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ C.CH_3.OH \\ CH_3 \end{matrix}\right.$ oder $C\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ OH \end{matrix}\right.$

Trimethylcarbinol.

Farblose dickliche Flüssigkeit von campherartigem Geruch, in niederer Temperatur krystallinisch erstarrend, mit Wasser nicht mischbar, bei etwa 80° C. siedend. Liefert mit Jodwasserstoff Trimethylcarbinoljodür, $C(CH_3)_3J$, welches beim Erwärmen in Jodwasserstoff und Pseudobutylen: C_4H_8, zerfällt. Auch zusammengesetzte Aetherarten dieses secundären Alkohols sind dargestellt. Bei der Oxydation liefert er zwei Säuren: Essigsäure und Propionsäure.

Trimethylcarbinol bildet sich bei der Einwirkung von überschüssigem Zinkmethyl auf Acetylchlorid, wobei sich nach einiger Zeit eine dickflüssige Masse bildet, eine Verbindung von 1 Mol. Acetylchlorür und 2 Mol. Zinkmethyl, welche bei der Behandlung mit Wasser unter Entwickelung von Grubengas und Abscheidung von Zinkoxydhydrat, Trimethylcarbinol liefert.

Unsere Kenntnisse über die verschiedenen Butylalkohole sind noch sehr lückenhaft, ja selbst über den wahren, normalen Butylalkohol herrscht noch Unsicherheit. So soll der für normal gehaltene Gährungsbutylalkohol Pseudopropylcarbinol sein und der eigentlich normale nur auf synthetischem Wege durch doppelte Umsetzung des einfach gechlorten Diäthyls (freien Aethyls) darstellbar sein.

Amylverbindungen.

Radical: Amyl: C_5H_{11}'.

Amylalkohol.

Syn. Amyloxydhydrat. Kartoffelfuselöl.

$C_5H_{12}O$	$\left.\begin{matrix} C_5H_{11}' \\ H \end{matrix}\right\} O$
Empirische Formel.	Typenformel.

Amylalkohol.

Der Amylalkohol ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von durchdringend widerlichem, zum Husten reizendem Geruch und brennendem Geschmack. Er ist wenig löslich in Wasser, ertheilt selbem aber den Fuselgeruch in hohem Grade, löslich in Alkohol und Aether. Er hat

ein specifisches Gewicht von 0,818, siedet bei 132° C., ist entzündlich und brennt mit blauer Flamme. Auf Papier erzeugt der Amylalkohol verschwindende durchscheinende, den Fettflecken ähnliche Flecken. Bis auf — 23° C. abgekühlt, erstarrt er krystallinisch. Der Amylalkohol ist giftig. In verdünntem Zustande wirkt er berauschend, in concentrirtem erzeugt er Husten, Respirationskrampf, Schwindel, Narcose. Als Gegengift wird Ammoniak empfohlen.

Giftige Wirkungen desselben.

Die Zersetzungen, welche der Amylalkohol unter den Einwirkungen chemischer Agentien erleidet, sind denen der übrigen Alkohole analog. Durch Oxydationsmittel geht er zuerst unter Verlust von 2 H in Valeraldehyd, dann in Valeriansäure, die ihm entsprechende Säure, über. Dieselbe Umsetzung erleidet er durch activen Sauerstoff (Ozon), durch Sauerstoff bei Gegenwart von Platinschwarz, sowie beim Erhitzen mit Kalihydrat. Der Amylalkohol lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab.

Vorkommen und Bildung.

Vorkommen und Bildung. Der Amylalkohol ist der vorwiegende Bestandtheil des sogenannten Fuselöls, welches bei dem Rectificiren des Kartoffelbranntweins als Nebenproduct erhalten wird. Dasselbe destillirt, da es einen viel höheren Siedepunkt hat, wie der Weingeist, bei der Rectification zuletzt über und wird in den Branntweinbrennereien für sich aufgesammelt. Der Weingeist enthält aber, so wie er im Grossen gewonnen wird, immer auch etwas davon und erhält dadurch einen fuseligen Geruch, der namentlich dann besonders deutlich wird, wenn man etwas auf die Hand schüttet und verdunsten lässt, wobei man die Verdunstung durch Reiben mit den Händen beschleunigt. Auf diese Weise kann man auch den Fuselgehalt des gewöhnlichen Schnapses constatiren. Weingeist mit starkem Fuselgehalt erhält dadurch die Eigenschaft, durch Wasser getrübt zu werden. Durch Schütteln mit Knochenkohle kann man ihn entfuseln, d. h. das Fuselöl entziehen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die stumpfe Betäubung, welche den Schnapsrausch charakterisirt und die schweren Nachwirkungen desselben, durch den Gehalt des gewöhnlichen Schnapses an Amylalkohol veranlasst sind.

Der Amylalkohol wird durch Gährung gebildet.

Der Amylalkohol ist unzweifelhaft ein Gährungsproduct und wird gleichzeitig mit dem Aethylalkohol durch Gährung des Zuckers erzeugt. Welche Umstände aber seine Bildung bedingen, ist noch nicht aufgeklärt. Möglicher Weise könnte er aus dem Traubenzucker nach folgender Formelgleichung entstehen:

$$\underset{\text{Traubenzucker}}{5\,(\mathrm{C_6H_{12}O_6})} = \underset{\text{Amylalkohol}}{4\,(\mathrm{C_5H_{12}O})} + \underset{\text{Wasser}}{6\,\mathrm{H_2O}} + \underset{\text{Kohlensäure}}{10\,\mathrm{CO_2}}$$

Man erhält ferner Amylalkohol neben Valeriansäure bei der Destillation von Valeraldehyd mit Aetzkalk:

$$2\,(\mathrm{C_5H_{10}O}) + \mathrm{H_2O} = \mathrm{C_5H_{12}O} + \mathrm{C_5H_{10}O_2}.$$

Darstellung.

Die Reindarstellung des Amylalkohols besteht darin, dass man das rohe käufliche Fuselöl durch Schütteln mit kalihaltigem Wasser von Weingeist

und Säuren befreit und hierauf rectificirt. Zuerst, wenige Grade über 100° C., gehen Verunreinigungen: Wasser, Butylalkohol u. s. w. über, sowie aber die Temperatur auf 132° C. gestiegen ist, destillirt fast reiner Amylalkohol über, der durch wiederholte Rectificationen, zuletzt über Chlorcalcium, vollkommen rein erhalten wird.

Das Radical Amyl enthaltende Derivate des Amylalkohols:

Amyläther. Amyloxyd: $C_{10}H_{22}O$ oder $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}{}'\\C_5H_{11}{}'\end{matrix}\right\}O$

Der Amyläther ist eine farblose, bei 176° C. siedende Flüssigkeit von 0,779 specif. Gew. und ätherischem Geruch. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit schön rother Farbe, wird aber aus dieser Lösung durch Schütteln mit Wasser wieder farblos abgeschieden. Amyläther.

Man erhält den Amyläther beim Erhitzen des Amylalkohols mit Schwefelsäure, bei der trockenen Destillation der amylschwefelsauren Salze und bei der Einwirkung von Jodamyl auf Kaliumamylat. Gemischte Aether des Amyls.

Lässt man Jodmethyl auf Kaliumamylat einwirken, so erhält man den gemischten

Amyl-Methyläther $\left.\begin{matrix}C\,H_3{}'\\C_5H_{11}{}'\end{matrix}\right\}O$

und durch Einwirkung von Jodäthyl auf Kaliumamylat den

Amyl-Aethyläther $\left.\begin{matrix}C_2H_5{}'\\C_5H_{11}{}'\end{matrix}\right\}O$

Diese Zersetzung versinnlicht nachstehende Formelgleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5{}'\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_5H_{11}{}'\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_5{}'\\C_5H_{11}{}'\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\J\end{matrix}\right\}$$

Zusammengesetzte Aether und Aethersäuren des Amyls.

Salpetersäure-Amyläther: $(C_5H_{11})NO_3$ oder $\left.\begin{matrix}N\,O_2{}'\\C_5H_{11}{}'\end{matrix}\right\}O$

Oeliges farbloses Liquidum, nach Wanzen riechend, süss und brennend schmeckend. Siedet bei 148° C. und hat ein specifisches Gewicht von 0,994. Ist brennbar. Salpetersäure-Amyläther.

Bildet sich bei der Destillation von Salpetersäure, Harnstoff und Amylalkohol.

Salpetrigsäure-Amyläther: $(C_5H_{11})NO_2$ oder $\left.\begin{matrix}N\,O'\\C_5H_{11}{}'\end{matrix}\right\}O$

Gelbliches, bei 96° C. siedendes Liquidum von 0,877 specif. Gewicht. Bei jedesmaligem Erhitzen dunkler werdend. Sein Dampf eingeathmet, bewirkt heftige Kopfschmerzen. Salpetrigsäure-Amyläther.

Bildet sich bei der Destillation von Salpetersäure mit Amylalkohol und beim Einleiten von salpetrigsaurem Gas in Amylalkohol.

Kohlensäure-Amyläther: $(C_5 H_{11})_2 C O_3$ oder $\left.\begin{matrix} C O'' \\ (C_5 H_{11}')_2 \end{matrix}\right\} O_2$

Kohlensäure-Amyläther.

Farblose, angenehm ätherartig riechende Flüssigkeit von 0,9144 specif. Gewicht und etwa 224° C. Siedepunkt.

Bildet sich bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Amylalkohol, wobei zuerst Chlorkohlensäure-Amyläther entsteht, der sich bei Gegenwart von Wasser in Kohlensäure-Amyläther umsetzt.

Auch Borsäure- und Kieselsäure-Amyläther sind dargestellt.

Amylschwefelsäure: $(C_5 H_{11}').H S O_4$ oder $\left.\begin{matrix} S O_2'' \\ C_5 H_{11}.H \end{matrix}\right\} O_2$

Amylschwefelsäure.

Farbloser, stark saurer, zuweilen Krystalle absetzender Syrup, beim Kochen in Amylalkohol und Schwefelsäure zerfallend. Löst Eisen und Zink und zerlegt die kohlensauren Salze. Ihre Salze sind krystallisirbar und in Wasser löslich.

Darstellung.

Die Amylschwefelsäure bildet sich beim Vermischen von Amylalkohol mit Schwefelsäure, wobei Bräunung eintritt. Man neutralisirt mit kohlensaurem Kalk, filtrirt den schwefelsauren Kalk ab und verdampft die amylschwefelsauren Kalk enthaltende Lösung zur Krystallisation. Durch Zerlegung des in Alkohol gelösten Kalksalzes mit Schwefelsäure erhält man die freie Säure.

Die amylschwefelsauren Salze sind übrigens wenig beständig. Beim Kochen ihrer wässerigen Lösungen und schon beim Stehen an der Luft zerfallen sie in Amylalkohol und schwefelsaure Salze. Das Kalksalz liefert bei der trockenen Destillation Amylen: $C_5 H_{10}$ (s. d.), nebst Amyloxyd und anderen Producten.

Amylphosphorsäure: $(C_5 H_{11}) H_2 P O_4$ oder $\left.\begin{matrix} P O''' \\ C_5 H_{11} . H_2 \end{matrix}\right\} O_3$

Amylphosphorsäure.

Diese Säure bildet sich beim Vermischen von Amylalkohol und syrupdicker Phosphorsäure. Sie ist nur in ihren Salzen bekannt, die man durch Wechselzersetzung aus dem amylphosphorsauren Kali erhält. Das Kalisalz gewinnt man durch Sättigung des sauren Gemisches von Phosphorsäure und Amylalkohol mit kohlensaurem Kali, Verdunsten bis nahe zur Trockne und wiederholte Behandlung des Rückstandes mit Alkohol, der das amylphosphorsaure Kali löst, kohlensaures und phosphorsaures Kali aber ungelöst lässt.

Die Salze der Amylphosphorsäure sind im Allgemeinen schwerer löslich, als die der Amylschwefelsäure.

Auch eine amylphosphorige und diamylphosphorige Säure sind dargestellt.

Haloïdäther des Amyls.

Amylchlorür: $C_5 H_{11} Cl$ oder $\left.\begin{matrix} C_5 H_{11}' \\ Cl \end{matrix}\right\}$

Amylchlorür.

Das Amylchlorür ist eine farblose, aromatisch riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei 102° C. siedet.

Man erhält es durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure oder Phosphorchlorid auf Amylalkohol.

Amyljodür: $Ɵ_5H_{11}J$ oder $\left.\begin{matrix}Ɵ_5H_{11}'\\ J\end{matrix}\right\}$

Amyljodür.

Farblose, aber am Lichte sich färbende, schwach ätherisch riechende Flüssigkeit von 1,511 specif. Gew. und 147° C. Siedepunkt.

Das Amyljodür wird in ähnlicher Weise wie Jodmethyl, Jodäthyl u. s. w. durch Einwirkung von Jod und Phosphor auf Amylalkohol dargestellt.

Eine durch Behandlung von Amylen mit Jodwasserstoff gewonnene Verbindung scheint dem Jodamyl nur isomer zu sein.

Amylbromür.

Amylbromür: $Ɵ_5H_{11}Br$. Ist sehr ähnlich dem Jodür und wird auf analoge Weise wie dieses, oder auch durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Amylalkohol dargestellt.

Die Aether des Amyls mit organischen Säuren sind zum Theil sehr wohlriechend und in der Parfümerie angewandt.

Die **zusammengesetzten Aether des Amyls** mit organischen Säuren, auf die wir bei den betreffenden Säuren näher eingehen, sind zum Theil durch äusserst lieblichen früchteähnlichen Geruch charakterisirt, und werden deshalb in der Parfümerie angewandt. Sie werden durch Destillation der Säuren oder ihrer Salze, in letzterem Falle nach Zusatz von Schwefelsäure mit Amylalkohol dargestellt und es ist von Interesse, dass man aus einer so übelriechenden Substanz, wie das Fuselöl, feine Wohlgerüche erzeugen kann.

Sulfoderivate des Amyls.

Amylsulfür: $(Ɵ_5H_{11})_2S$ oder $\left.\begin{matrix}Ɵ_5H_{11}'\\ Ɵ_5H_{11}'\end{matrix}\right\}S$

Amylsulfür.

Das Amylsulfür wird durch Destillation von Amylchlorür mit einer weingeistigen Auflösung von einfach Schwefelkalium als eine ölige, unangenehm zwiebelartig riechende Flüssigkeit erhalten, die leichter als Wasser ist und bei 216° C. siedet. Auch ein zweifach Schwefelamyl, $(Ɵ_5H_{11}')_2S_2$, ist dargestellt. Man erhält es durch Destillation concentrirter Lösungen von zweifach Schwefelkalium und amylschwefelsaurem Kali. Verhält sich dem einfach Schwefelamyl sehr ähnlich.

Amylmercaptan: $Ɵ_5H_{12}S$ oder $\left.\begin{matrix}Ɵ_5H_{11}'\\ H\end{matrix}\right\}S$

Amylmercaptan.

Farblose ölige, unangenehm zwiebelartig riechende Flüssigkeit von 0,855 specifischem Gewicht und 120° C. Siedepunkt. Mit Metallsalzen, namentlich Quecksilberoxyd, setzt es sich nach Analogie aller übrigen Mercaptane in Mercaptide um.

Quecksilberamylmercaptid bildet sich durch directe Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Amylmercaptan und stellt kleine perlmutterglänzende Blättchen dar. Das Amylmercaptan bildet sich bei der Einwirkung von amylschwefelsaurem Kali auf Kaliumsulfhydrat, auch durch Zersetzung einer weingeistigen Lösung der letzteren Verbindung durch Amylchlorür wird es erhalten.

Amylsulfonsäure. Amyldithionsäure: $Ȼ_5 H_{11} S Ɵ_3 H$

Von der Constitution dieser Säure gilt alles von der Methyl- und Aethylsulfonsäure Gesagte. Auch ihre Bildung durch Oxydation des Amylmercaptans ist der der oben genannten Sulfonsäuren völlig analog. Die Säure ist krystallisirbar und sehr beständig, ihre Salze krystallisiren ebenfalls und sind leicht löslich.

Ammoniakbasen des Amyls.

Bisher dargestellte Ammoniakbasen des Amyls.

Die bisher dargestellten hierher gehörigen Verbindungen sind:

$$\left.\begin{matrix}Ȼ_5H_{11}{}'\\H\\H\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}Ȼ_5H_{11}{}'\\Ȼ_5H_{11}{}'\\H\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}Ȼ_5H_{11}{}'\\Ȼ_5H_{11}{}'\\Ȼ_5H_{11}{}'\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}Ȼ\,H_3{}'\\Ȼ_2H_5{}'\\Ȼ_5H_{11}{}'\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}Ȼ_2H_5{}'\\Ȼ_2H_5{}'\\Ȼ_5H_{11}{}'\end{matrix}\right\}N$$

Amylamin Diamylamin Triamylamin Methyläthylamylamin Diäthylamylamin

$$\left.\begin{matrix}Ȼ_5H_{11}{}'\\Ȼ_5H_{11}{}'\\Ȼ_5H_{11}{}'\end{matrix}\right\}N \left.\begin{matrix}Ȼ_5H_{11}{}'\\H\end{matrix}\right\}Ɵ \qquad \left.\begin{matrix}Ȼ\,H_3{}'\\Ȼ_2H_5{}'\\Ȼ_2H_5{}'\end{matrix}\right\}N \left.\begin{matrix}Ȼ_5H_{11}{}'\\H\end{matrix}\right\}Ɵ \qquad \left.\begin{matrix}Ȼ_2H_5{}'\\Ȼ_2H_5{}'\\Ȼ_2H_5{}'\end{matrix}\right\}N \left.\begin{matrix}Ȼ_5H_{11}{}'\\H\end{matrix}\right\}Ɵ$$

Tetramylium-oxydhydrat Methyldiäthylamylium-oxydhydrat Triäthylamylium-oxydhydrat

Der Charakter aller dieser Verbindungen ist der der betreffenden Ammoniak- und Ammoniumbasen der bis nun schon abgehandelten Alkoholradicale; wir könnten daher, wollten wir alle diese Verbindungen einzeln abhandeln, nur Bekanntes wiederholen; da überdies dieselben vorläufig kein praktisches Interesse beanspruchen können, so begnügen wir uns damit, das Amylamin allein etwas näher zu betrachten.

Amylamin: $Ȼ_5 H_{13} N$ **oder** $\left.\begin{matrix}Ȼ_5H_{11}{}'\\H\\H\end{matrix}\right\}N$

Amylamin.

Das Amylamin ist eine leichte farblose Flüssigkeit, welche zugleich nach Ammoniak und Fuselöl riecht, bei 95° C. siedet und angezündet mit leuchtender Flamme verbrennt. Mit Wasser mischt es sich zu einer stark alkalischen Flüssigkeit, die sich gegen Metallsalze dem Aethylamin analog verhält. Aus der Luft zieht es Kohlensäure an und verwandelt sich in kohlensaures Amylamin.

Die Salze des Amylamins sind krystallisirbar und meist leicht löslich. Das chlorwasserstoffsaure Amylamin bildet weisse fettig anzufühlende Schuppen, löslich in Wasser und in Alkohol. Das Amylamin-Platinchlorid: $2(Ȼ_5 H_{13} N, HCl) PtCl_4$, stellt in warmem Wasser lösliche goldgelbe Blätter dar.

Bildungsweisen des Amylamins.

Das Amylamin entsteht bei der Zersetzung des Cyansäure-Amyläthers mit Kali, bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Jodamyl, bei der Einwirkung von Wasserstoff in *statu nascendi* auf Cyanbutyl (Valeronitril): $Ȼ_5 H_9 N + 4 H = Ȼ_5 H_{13} N$, beim Erhitzen von amylschwefelsaurem Kalk mit weingeistigem Ammoniak, ferner bei der trockenen Destillation der Knochen, des in Kali aufgelösten Horns, des Leucins und ist, wie es scheint, auch im Guano enthalten.

Verbindungen des Amyls mit Phosphor und Metallen.

Phosphorbasen des Amyls.

Bisher sind diese Verbindungen noch sehr unvollkommen gekannt. So weit man sie kennt, sind sie in allen Beziehungen analog den correspondirenden Verbindungen der Methyl- und Aethylreihe. Es wird genügen, hier nur ihre Formeln zu geben.

Von den Phosphorbasen sind dargestellt:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Ɵ}H_3{}'\\ \text{Ɵ}H_3{}'\\ \text{Ɵ}H_3{}'\\ \text{Ɵ}_5H_{11}{}'\end{array}\right\}P \quad \left.\begin{array}{l}\\ J\end{array}\right\} \qquad\qquad \left.\begin{array}{l}\text{Ɵ}_2H_5{}'\\ \text{Ɵ}_2H_5{}'\\ \text{Ɵ}_2H_5{}'\\ \text{Ɵ}_5H_{11}{}'\end{array}\right\}P \quad \left.\begin{array}{l}\\ J\end{array}\right\}$$

Phosphamyltrimethyliumjodür — Phosphamyltriäthyliumjodür

Metallverbindungen des Amyls.

Von den Verbindungen mit Metallen:

Triamylstibin	$Sb(C_5H_{11}{}')_3$
Triamylstibinbromür	$Sb(C_5H_{11}{}')_3, Br_2$
Triamylstibinchlorür	$Sb(C_5H_{11}{}')_3, Cl_2$
Triamylstibinjodür	$Sb(\text{Ɵ}_5H_{11}{}')_3, J_2$
Triamylstibinoxyd	$Sb(\text{Ɵ}_5H_{11}{}')_3, \Theta$
Triamylstibinsulfür	$Sb(\text{Ɵ}_5H_{11}{}')_3, S$
Antimondiamyl	$Sb(\text{Ɵ}_5H_{11}{}')_2$
Antimondiamylchlorür	$Sb(\text{Ɵ}_5H_{11}{}')_2, Cl$
Hydrargyramyl	$Hg(\text{Ɵ}_5H_{11}{}')$
Hydrargyramylchlorür	$Hg(\text{Ɵ}_5H_{11}{}')Cl$

etc. etc.

Ferner:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Ɵ}H_3{}'\\ \text{Ɵ}H_3{}'\\ \text{Ɵ}_5H_{11}{}'\end{array}\right\}As \quad \left.\begin{array}{l}\text{Ɵ}_5H_{11}{}'\\ J\end{array}\right\} \qquad\qquad \left.\begin{array}{l}\text{Ɵ}H_3{}'\\ \text{Ɵ}H_3{}'\\ \text{Ɵ}_5H_{11}{}'\end{array}\right\}As \quad \left.\begin{array}{l}\text{Ɵ}_5H_{11}{}'\\ H\end{array}\right\}\Theta$$

Arsendimethyldiamyliumyliumjodür — Arsendimethyldiamyliumoxydhydrat

Zinkamyl: $\left.\begin{array}{l}\text{Ɵ}_5H_{11}{}'\\ \text{Ɵ}_5H_{11}{}'\end{array}\right\}Zn$

ist den entsprechenden Zinkverbindungen der Methyl- und Aethylreihe in Eigenschaften und Bildungsweise analog.

Zu den Amylverbindungen zählen ferner:

Diamyl (sogenanntes freies Amyl): $\left.\begin{array}{l}\text{Ɵ}_5H_{11}{}'\\ \text{Ɵ}_5H_{11}{}'\end{array}\right\}$

Diamyl.

Farblose klare Flüssigkeit von schwach ätherischem Geruch und brennendem Geschmack, welche bei 155° C. siedet und bei — 30° C. sich verdickt. In Wasser löst es sich nicht, wohl aber in Alkohol und Aether. Sein specifisches Gewicht ist 0,770.

Man erhält das Diamyl durch Erhitzen von Jodamyl mit Zinkamalgam, ferner bei der Zersetzung des capronsauren Kalis durch den galvanischen Strom.

Digitized by Google

Auch gemischte Amyle: Aethyl-Amyl: $\left.\begin{matrix}Ɵ_2H_5{}'\\ Ɵ_5H_{11}{}'\end{matrix}\right\}$ und Butylamyl: $\left.\begin{matrix}Ɵ_4H_9{}'\\ Ɵ_5H_{11}{}'\end{matrix}\right\}$ sind dargestellt.

Amylwasserstoff. Amylhydrür: $Ɵ_5H_{12}$ oder $\left.\begin{matrix}Ɵ_5H_{11}{}'\\ H\end{matrix}\right\}$

Amylwasserstoff. Der Amylwasserstoff stellt eine farblose, leicht bewegliche, dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit von 0,628 specif. Gew. dar, die bei 30° C. siedet und bei — 24° C. erstarrt. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und brennt angezündet mit weisser leuchtender Flamme. Löst Fette auf und wird weder von Brom noch von rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure angegriffen.

Der Amylwasserstoff wird beim Erhitzen von Jodamyl mit Zink und Wasser erhalten:

$$2(Ɵ_5H_{11}, J) + 2\,Zn + H_2Ɵ = 2(Ɵ_5H_{11}, H) + ZnƟ + ZnJ_2$$

Auch bei der Zersetzung des Jodamyls durch Zink allein, sowie bei der Behandlung von Amylalkohol mit Chlorzink tritt er als secundäres Zersetzungsproduct auf.

Er ist nachgewiesen als Bestandtheil des leichten Steinkohlentheeröls, der Boghead-Naphta (Destillationsproducte der Bogheadkohle) und des amerikanischen Erdöls (Petroleum).

Isoamylalkohol. Isoamylalkohol. Pseudoamylalkohol: $Ɵ_5H_{12}Ɵ$. Die Theorie lässt für das Amyl, $Ɵ_5H_{11}$, zahlreiche Isomerien vorhersehen. Es ist aber nur ein Pseudo- oder Isoamylalkohol genauer studirt. Diesen, auch als Amylenhydrat bezeichnet, erhält man durch Behandlung von Amylen: $Ɵ_5H_{10}$, mit Jodwasserstoff, wobei sich Isoamyljodid, $Ɵ_5H_{11}J$, als eine bei 130° C. siedende Flüssigkeit bildet. Mit Silberoxyd und Wasser behandelt, geht dieses unter Abscheidung von Jodsilber in Isoamylalkohol über. Durch Behandlung des Amylens mit Schwefelsäure und nachherige Destillation scheint derselbe Alkohol erhalten zu werden.

Der Isoamylalkohol ist in Wasser viel löslicher, wie der normale Amylalkohol, siedet schon bei 108° C., besitzt einen wesentlich verschiedenen Geruch und zeigt grosse Neigung, bei verschiedenen Reactionen Amylen: $Ɵ_5H_{10}$, oder Polymere desselben: Di- und Triamylen, abzuscheiden. Bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure giebt er weder Valeraldehyd noch Valeriansäure, sondern viel Essigsäure und Aceton. Diesem Verhalten nach ist er ein sogenannter secundärer Alkohol (vgl. Seite 176) und es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Structurformeln des normalen und des Isoamylalkohols nachstehende sind:

$$\underbrace{\left\{\begin{matrix}ƟH_3\\ ƟH_2\\ ƟH_2\\ ƟH_2\\ ƟH_2\,.\,ƟH\end{matrix}\right.}_{\text{Normaler Amylalkohol}} \qquad \underbrace{\overset{\text{I.}}{\left\{\begin{matrix}ƟH_3\\ ƟH_2\\ ƟH\,.\,ƟH\\ ƟH_2\\ ƟH_3\end{matrix}\right.} \quad \text{oder} \quad \overset{\text{II.}}{\left\{\begin{matrix}Ɵ_3H_7\\ ƟH\,.\,ƟH\\ ƟH_3\end{matrix}\right.}}_{\text{Isoamylalkohol}}$$

Nach ersterer Formel wäre der Isoamylalkohol als Diäthylcarbinol, nach II. als Methylpropylcarbinol zu bezeichnen.

Derivate desselben.

Von Derivaten des Isoamylalkohols sind die Haloidäther und einige zusammengesetzte Aether, die aber alle sehr unbeständig sind, ferner Isoamylamin dargestellt. Letzteres unterscheidet sich von dem normalen Amylamin durch niedrigeren Siedpunkt: 78,5° C. und verschiedenes specifisches Gewicht: 0,755 bei 0°. Liefert krystallisirbare Salze.

Ein zweiter Pseudoamylalkohol, als tertiäres Aethyldimethylcarbinol bezeichnet, soll durch Einwirkung von Propionylchlorür auf Zinkmethyl entstehen und eine schon bei 100° C. siedende Flüssigkeit darstellen. Er ist noch so gut wie nicht gekannt. Endlich bleibt zu erwähnen, dass aus den käuflichen Gährungsfuselölen zuweilen ein optisch-unwirksamer Amylalkohol gewonnen wird.

Caproylverbindungen.

Radical Hexyl. Caproyl: C_6H_{13}'.

Caproylalkohol.

Syn. Capronalkohol. Hexylalkohol. Caproyloxydhydrat.

$$\underset{\text{Empirische Formel}}{C_6H_{14}O} \qquad \underset{\text{Typenformel}}{\left.\begin{matrix} C_6H_{13}' \\ H \end{matrix}\right\} O}$$

Caproylalkohol.

Oelige, das Licht stark brechende Flüssigkeit, von aromatischem Geruch und einem specifischen Gewichte von 0,833. Er ist unlöslich in Wasser und siedet zwischen 148 bis 151° C. Kali verwandelt ihn in höherer Temperatur in capronsaures Kali.

Vorkommen und Darstellung.

Dieser Alkohol soll in jenem Theil des rohen, durch Gährung der Weintrestern entstehenden Fuselöls enthalten sein, welcher zurückbleibt, nachdem der Amylalkohol überdestillirt ist. Man erhält ihn aber auch, indem man Jodcaproyl mit essigsaurem Silber behandelt, wobei Essigsäure-Caproyläther und Jodsilber entstehen, sodann Zerlegung des Essigsäure-Caproyläthers durch Kalihydrat, welches sich damit in Caproylalkohol und essigsaures Kali umsetzt:

I.

$$\underset{\text{Jodcapropyl}}{\left.\begin{matrix} C_6H_{13}' \\ J \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Essigsaures Silber}}{\left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ Ag \end{matrix}\right\} O} = \underset{\text{Jodsilber}}{\left.\begin{matrix} Ag \\ J \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Essigsaures Caproyl}}{\left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ C_6H_{13}' \end{matrix}\right\} O}$$

II.

$$\underset{\text{Essigsaures Caproyl}}{\left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ C_6H_{13}' \end{matrix}\right\} O} + \underset{\text{Kalihydrat}}{\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O} = \underset{\text{Caproylalkohol}}{\left.\begin{matrix} C_6H_{13}' \\ H \end{matrix}\right\} O} + \underset{\text{Essigsaures Kali}}{\left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ K \end{matrix}\right\} O}$$

Caproylalkohol, identisch mit dem Gährungscaproylalkohol, bildet sich auch durch Reduction des Capronaldehyds mit Natriumamalgam: $C_6H_{12}O + 2H = C_6H_{14}O$.

Auch durch Behandlung von Hexylenbromür mit Silberoxyd und Wasser erhält man, wie es scheint, Caproylalkohol.

Derivate.

Die verschiedenen Derivate des Caproylalkohols sind noch nicht sehr genau studirt. Wir zählen die bisher dargestellten nur auf: Caproyl-Aethyläther (gemischter Aether), Essigsäure-Caproyläther, Caproylchlorür, Caproyljodür und Caproylbromür, Caproylschwefelsäure, Caproylsulfür, Caproylmercaptan, Caproylsulfonsäure, Caproylamin, Dicaproylamin, Tricaproylamin und Tricaproyläthyliumjodür, endlich Dicaproyl, Butylcaproyl und Methylcaproyl. Sie sind alle noch ziemlich unvollkommen studirt.

Isocaproylalkohol.

Isocaproylalkohol. β-Hexylalkohol. Dieser dem Gährungscaproylalkohol nur isomere, wahrscheinlich secundäre Alkohol wird erhalten durch folgende Reactionen. Man behandelt Mannit mit Jodwasserstoff, wobei Isocaproyljodid nach folgender Gleichung entsteht:

$$\underset{\text{Mannit}}{\Theta_6 H_{14} \Theta_6} + 11\,HJ = \underset{\text{Isocaproyljodür}}{\Theta_6 H_{13} J} + 6\,H_2\Theta + 10\,J$$

Das Isocaproyljodür, eine ölige bei 167° C. siedende Flüssigkeit, geht bei der Behandlung mit Silberoxyd und Wasser in Isocaproylalkohol über. Bei 137° siedende ölige Flüssigkeit von 0,82 specif. Gewicht, welche leicht Hexylen: $\Theta_6 H_{12}$ ausscheidet. Bei der Behandlung mit oxydirenden Agentien liefert er β-Hexylaldehyd, $\Theta_6 H_{12} \Theta$, einen acetonähnlichen Körper und bei fortgesetzter Behandlung des letzteren mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure Essigsäure und Buttersäure. Diess macht es wahrscheinlich, dass die Constitutionsformel dieses Alkohols:

$$\left\{\begin{array}{l} \Theta_4 H_9 \\ \Theta\, H.\Theta H \\ \Theta\, H_3 \end{array}\right.$$

st. Zwei tertiäre Isocaproylalkohole, als Dimethylpropylcarbinol und Diäthylmethylcarbinol bezeichnet, sollen sich, ersterer bei Einwirkung von Butylchlorür auf Zinkmethyl, letzterer bei Einwirkung von Acetylchlorür auf Zinkäthyl bilden. Sie sind noch nicht näher studirt.

Heptylverbindungen.

Radical: Heptyl $\Theta_7 H_{15}'$.

Heptylalkohol.

Syn. Oenanthylalkohol.

$\Theta_7 H_{16} \Theta$ — Empirische Formel.

$\left.\begin{array}{l} \Theta_7 H_{15}' \\ H \end{array}\right\} \Theta$ — Typenformel.

Heptylalkohol.

Farblose, ölige, unangenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, leichter wie Wasser, siedet bei 163° bis 165° C. Giebt beim Schmelzen mit Kali und bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure

Oenanthylsäure und Oenanthylaldehyd (Oenanthol), bei der Destillation mit Chlorzink Heptylen (Oenanthylen) $\Theta_7 H_{14}$.

Der Heptylalkohol wurde als Bestandtheil des Weintrestern-Fuselöls neben Caproylalkohol und anderen Alkoholen nachgewiesen; man erhält ihn ausserdem bei der Behandlung von Oenanthaldehyd (Oenanthol) mit Wasserstoff in *statu nascendi*; aus dem Heptylwasserstoff, einem im leichten Steinkohlentheer und im amerikanischen Erdöl vorkommenden Kohlenwasserstoff, durch jene Reactionen, durch welche wir von den Hydrüren zu zusammengesetzten Aethern und Alkoholen aufsteigen (vergl. unter Caproylalkohol Seite 187 u. s. w.), endlich bei der Behandlung von Aethyl-Amyl: $\Theta_2 H_5 . \Theta_5 H_{11}$, mit Chlor, wobei sich Heptylchlorür, $\Theta_7 H_{15} Cl$, bildet. Dieses mit Essigsäure und essigsaurem Kalium in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, liefert unter Abscheidung von Chlorkalium Heptylen, $\Theta_7 H_{14}$ und essigsaures Heptyl. Essigsaures Heptyl endlich und Kalihydrat giebt essigsaures Kali- und Heptylalkohol.

Heptylhydrür: $\Theta_7 H_{16}$ oder $\left.\begin{matrix} \Theta_7 H_{15}' \\ H \end{matrix}\right\}$

Heptylhydrür.

Dünne, bewegliche, aromatisch riechende, mit leuchtender Flamme brennende Flüssigkeit von 0,71 specifischem Gewicht und bei 94° bis 98° C. siedend. In allen Beziehungen dem Hexylhydrür analog.

Dieser Kohlenwasserstoff ist ein Bestandtheil des leichten Steinkohlentheeröls, der Oele der Boghead-Kohle und des amerikanischen Erdöls und findet sich namentlich in letzterem in erheblicher Menge. Auch bei der Behandlung von Amylalkohol mit Chlorzink wird er gebildet.

Bei der Behandlung mit Chlor oder mit Jod geht er in

Heptylchlorür $\left.\begin{matrix} \Theta_7 H_{15}' \\ Cl \end{matrix}\right\}$ und Heptyljodür $\left.\begin{matrix} \Theta_7 H_{15}' \\ J \end{matrix}\right\}$

Heptylchlorür und Heptyljodür.

über. Das Heptylchlorür ist eine farblose, angenehm ätherisch riechende, bei 150° C. siedende Flüssigkeit, welche angezündet mit grüngesäumter Flamme brennt. Specifisches Gewicht: 0,89.

Das Heptyljodür, durch Behandlung von Heptylalkohol mit Jod und Phosphor dargestellt, ist eine gegen 190° C. siedende, farblose, an der Luft sich bald bräunende, aromatisch riechende Flüssigkeit.

Durch die Einwirkung von essigsaurem Kali auf Heptylchlorür bildet sich:

Essigsäure-Heptyläther: $\left.\begin{matrix} \Theta_2 H_3 \Theta' \\ \Theta_7 H_{15}' \end{matrix}\right\}\Theta$

Essigsäure-Heptyläther.

als eine angenehm nach Birnen riechende, farblose auf Wasser schwimmende, bei 179° C. siedende Flüssigkeit.

Auch Heptylschwefelsäure und Heptylamin sind dargestellt, aber wenig studirt.

Caprylverbindungen.

Radical: Capryl oder Octyl: $C_8 H_{17}'$.

Caprylalkohol.

Syn. Capryloxydhydrat. Octylalkohol.

$C_8 H_{18} O$ Empirische Formel. $\left.\begin{matrix} C_8 H_{17}' \\ H \end{matrix}\right\} O$ Typenformel.

Capryl-alkohol.

Oelige, klare Flüssigkeit von angenehmem, aromatischem Geruch, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Holzgeist und Aether, bei 178° C. siedend und mit heller leuchtender Flamme brennend. Ihr specifisches Gewicht wurde = 0,823 gefunden. Löst ähnlich dem Aethylalkohol Jod, Schwefel, Fette, Harze und viele andere Stoffe auf, verbindet sich mit Chlorcalcium zu einer schön krystallisirten Verbindung und giebt mit Kalium und Natrium Caprylate.

Der Caprylalkohol entsteht durch Destillation der Ricinölsäure mit Kalihydrat. Es wird dabei ausserdem Sebacylsäure und Wasserstoffgas erzeugt:

$$\underset{\text{Ricinölsäure}}{C_{18} H_{34} O_3} + 2 H_2 O = \underset{\text{Caprylalkohol}}{C_8 H_{18} O} + \underset{\text{Sebacylsäure}}{C_{10} H_{18} O_4} + 2 H$$

Von den Derivaten dieses Alkohols sind folgende dargestellt:

Derivate der Caprylalkohole.

Die gemischten Aether: Capryl-Methyläther, Capryläthyläther und Caprylamyläther, die zusammengesetzten Aether und Aethersäuren: Caprylschwefelsäure, Salpetersäure- und Essigsäure-Capryläther, Caprylchlorür, Caprylbromür und Capryljodür, das Caprylhydrür, ein Bestandtheil des leichten Steinkohlentheeröls, der Bogheadnaphta und des amerikanischen Petroleums; Caprylsulfür, Caprylamin und Aethylcaprylamin.

Pelargyl- (Nonyl-), Rutyl-, Lauryl-, Cocyl- und Myrylverbindungen.

Radicale: $C_9 H_{19}'$, $C_{10} H_{21}'$, $C_{12} H_{25}'$, $C_{13} H_{27}'$, $C_{14} H_{29}'$.

Vergl. Tabelle S. 113.

Weitere Alkohol-radicale.

Diese Radicale werden in einer Reihe von Kohlenwasserstoffen angenommen, welche im leichten Steinkohlentheeröle, in der Bogheadnaphta und im amerikanischen Petroleum enthalten sind und als die Hydrüre dieser Radicale betrachtet werden können. In den obengenannten Materialien ist wahrscheinlich die ganze Reihe dieser Hydrüre vom Amyl: $C_5 H_{11}$, bis zum Radicale: $C_{15} H_{31}$, enthalten.

Diese Kohlenwasserstoffe, gesättigte Moleküle, sind aber identisch mit den sogenannten freien, isolirten Alkoholradikalen. So ist das Aethylhydrür, $Θ_2 H_6$, identisch mit Dimethyl, $Θ H_3 . Θ H_3$, das Butylhydrür, $Θ_4 H_{10}$, identisch mit Diäthyl, $Θ_2 H_5 \cdot Θ_2 H_5$, das Hexylhydrür, $Θ_6 H_{14}$, identisch mit Dipropyl, $Θ_3 H_7 . Θ_3 H_7$, u. s. w.

Die Alkohole dieser Radikale und andere Derivate fehlen noch durchaus. Auf den Silico-Nonylalkohol, auf eine Verbindung, welche als Nonyl- oder als Pelargylalkohol betrachtet werden könnte, in welchem 1 At. Θ durch 1 At Si ersetzt ist, wurde bereits Seite 171 hingewiesen.

Die Hydrüre dieser Radikale sind ölige, aromatisch riechende Flüssigkeiten.

Cetylverbindungen.

Radical: Cetyl $Θ_{16} H_{33}'$

Cetylalkohol.

Syn. Cetyloxydhydrat. Aethal.

$Θ_{16} H_{34} Θ$ Empirische Formel. $\left.\begin{matrix} Θ_{16} H_{33}' \\ H \end{matrix}\right\} Θ$ Typenformel.

Weisse, feste krystallinische Masse, geruch- und geschmacklos, bei 49° C. schmelzend und beim langsamen Erkalten in glänzenden Blättern erstarrend. Der Cetylalkohol ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung in glänzenden Blättchen. Bei vorsichtigem Erhitzen lässt er sich unzersetzt verflüchtigen und verflüchtigt sich selbst beim Kochen mit Wasser in geringer Menge. Entzündet brennt er wie Wachs mit hellleuchtender Flamme. Cetylalkohol.

Durch Erhitzen mit Kalikalk verwandelt sich der Cetylalkohol in palmitinsaures Kali:

$$Θ_{16} H_{34} Θ + K H Θ = Θ_{16} H_{31} K Θ_2 + 4 H$$

Zur Darstellung des Cetylalkohols erhitzt man Wallrath mit einer alkoholischen Auflösung von Kalihydrat und vermischt die kochende Lösung mit einer lauwarmen Lösung von Chlorcalcium. Der Niederschlag, palmitinsaurer Kalk und Cetylalkohol, wird getrocknet und in einem Verdrängungsapparate mit kochendem Alkohol behandelt. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich beim Erkalten der Alkohol ab, der mit Wasser gewaschen und aus Aether unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt wird. Darstellung.

Cetyläther. Cetyloxyd: $Θ_{32} H_{66} Θ$ oder $\left.\begin{matrix} Θ_{16} H_{33}' \\ Θ_{16} H_{33}' \end{matrix}\right\} Θ$

Der Cetyläther ist eine feste, weisse krystallinische Substanz, welche bei 55° C. schmilzt und bei 52° C. wieder krystallinisch erstarrt. Der Cetyläther.

Cetyläther ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt aus diesen Lösungen in prachtvollen glänzenden Blättchen. Bei 300° C. destillirt er ohne Zersetzung.

Man erhält den Cetyläther durch Behandlung von Natriumcetylat mit Cetyljodür. Das Natriumcetylat bildet sich durch Einwirkung von Natrium auf Cetylalkohol.

Aethyl-Cetyläther. Natriumäthylat in Weingeist gelöst und mit Jodcetyl erwärmt, giebt den Aethyl-Cetyläther $\left.\begin{matrix} \Theta_2 H_5{}' \\ \Theta_{16} H_{33}{}' \end{matrix}\right\} \Theta$ in Alkohol und Aether leicht lösliche, bei 20° C. schmelzende Krystallblättchen.

Amyl-Cetyläther. Natriumamylat in Amylalkohol gelöst und mit Jodcetyl behandelt, den Amyl-Cetyläther $\left.\begin{matrix} \Theta_5 H_{11}{}' \\ \Theta_{16} H_{33}{}' \end{matrix}\right\} \Theta$ ebenfalls Krystallblättchen, bei 30° C. schmelzend.

Zusammengesetzte Aether und Aethersäuren des Cetyls.

Zusammengesetzte Aether des Cetyls. **Von den zusammengesetzten Aethern des Cetyls sind essigsaures, benzoësaures und palmitinsaures Cetyl dargestellt. Der Palmitinsäure-Cetyläther ist im Wallrath enthalten. Ferner:**

Cetyl-Schwefelsäure. **Cetyl-Schwefelsäure:** $\left.\begin{matrix} S\Theta_2{}'' \\ H \cdot \Theta_{16} H_{33}{}' \end{matrix}\right\} \Theta_2$, ist in freiem Zustande nicht bekannt. Ihr Kalisalz erhält man in weissen Blättchen, wenn man Cetylalkohol mit concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade erwärmt, das Product in Weingeist löst, mit einer weingeistigen Kalilösung neutralisirt, das sich abscheidende schwefelsaure Kali abfiltrirt und das Filtrat zur Krystallisation abdampft.

Von den übrigen Verbindungen des Cetyls sind noch zu erwähnen:

Cetylchlorür: $\Theta_{16} H_{33} Cl$ oder $\left.\begin{matrix} \Theta_{16} H_{33}{}' \\ Cl \end{matrix}\right\}$

Chlor-, Brom- und Jodcetyl. **In Wasser und Alkohol unlösliches mit Aether leicht mischbares Liquidum von 0,84 specif. Gew. Es siedet bei 290° unter theilweiser Zersetzung. Bei fortgesetztem Sieden geht es in Ceten, $\Theta_{16} H_{32}$, über.**

Es bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Cetylalkohol.

Cetylbromür: $\Theta_{16} H_{33} Br$ oder $\left.\begin{matrix} \Theta_{16} H_{33}{}' \\ Br \end{matrix}\right\}$

Farblose Krystallblättchen, bei 15° C. schmelzend, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Man erhält es, indem man Cetylalkohol mit Phosphor und Brom schmilzt.

Cetyljodür: $\Theta_{16} H_{33} J$ oder $\left.\begin{matrix} \Theta_{16} H_{33}{}' \\ J \end{matrix}\right\}$

Farblose Blättchen, in ihren Löslichkeitsverhältnissen mit dem Bromür übereinstimmend, bei 22° C. schmelzend. Durch Behandlung mit Ammoniak geht es in Tricetylamin über.

Das Cetyljodür wird in analoger Weise wie die Jodüre der übrigen Alkoholradicale erhalten.

Cetylsulfür: $\Theta_{32}H_{66}S$ oder $\left.\begin{matrix}\Theta_{16}H_{33}'\\ \Theta_{16}H_{33}'\end{matrix}\right\}S$

Man erhält es, indem man weingeistige Lösungen von Cetylchlorür und Schwefelkalium erwärmt. Das Product wird in heissem Wasser geschmolzen und aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. Silberglänzende bei 75° C. schmelzende, in Aether und heissem Alkohol lösliche Blättchen. Cetylsulfür.

Cetylmercaptan. Cetylsulfhydrat.: $\Theta_{16}H_{34}S$ oder $\left.\begin{matrix}\Theta_{16}H_{33}'\\ H\end{matrix}\right\}S$

Seine Eigenschaften sind denen des Cetylsulfürs sehr ähnlich. Es schmilzt schon bei 50° C. und erstarrt nicht strahlig wie letzteres, sondern in zarten dendritischen Krystallen. Seine alkoholische Lösung giebt mit Silberoxydsalzen und mit Quecksilberchlorid weisse Niederschläge. Cetylmercaptan

Zur Darstellung des Cetylmercaptans vermischt man weingeistige Lösungen von Cetylchlorür und Kaliumsulfhydrat, setzt Bleizuckerlösung zu, fällt mit Wasser und zieht den Niederschlag mit Aether aus.

Tricetylamin: $\left.\begin{matrix}\Theta_{16}H_{33}'\\ \Theta_{16}H_{33}'\\ \Theta_{16}H_{33}'\end{matrix}\right\}N$

Farblose, bei 39° C. schmelzende Nadeln, beim Erkalten krystallinisch erstarrend. In heissem Alkohol löslich und daraus beim Erkalten niederfallend. Tricetylamin.

Seine Salze sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Sein Platindoppelsalz ist ein gelber pulveriger, in Alkohol kaum löslicher Niederschlag.

Man erhält das Tricetylamin, indem man in auf 180° C. erwärmtes Jodcetyl Ammoniakgas einleitet.

Cerylverbindungen.

Radical: Ceryl $\Theta_{27}H_{55}'$.

Von den Verbindungen des Ceryls kennt man nur das cerotylsaure Ceryl: den Hauptbestandtheil des chinesischen Wachses, von dem wir bei der entsprechenden Säure handeln werden und den Cerylverbindungen.

Cerylalkohol.

Syn. Cerotin, Ceryloxydhydrat.

Empirische Formel.	Typenformel.
$\Theta_{27}H_{56}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_{27}H_{55}'\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$

Weisse wachsartige, bei 97° C. schmelzende Masse, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. Bei sehr hoher Temperatur lässt er Cerylalkohol.

ich nur theilweise unzersetzt destilliren; ein Theil erleidet dabei eine Zersetzung in Wasser und Ceroten: $C_{27}H_{54}$. Mit Kalikalk geschmolzen, geht er unter Wasserstoffentwickelung in cerotinsaures Kali über:

$$\underset{\text{Cerylalkohol}}{C_{27}H_{56}O} + KHO = \underset{\text{cerotinsaures Kali}}{C_{27}H_{53}KO_2} + 4H$$

Darstellung. Der Cerylalkohol wird aus dem chinesischen Wachs dargestellt, indem man selbes mit Kalihydrat schmilzt, das Product in heissem Wasser löst, mit Chlorbarium fällt und aus dem Niederschlage den Cerylalkohol durch Alkohol oder Aether auszieht.

Myricylverbindungen.

Radical: Myricyl $C_{30}H_{61}'$.

Myricylverbindungen. Auch von den Verbindungen dieses Radicals kennt man nur das **palmitinsaure Myricyl**, welches in dem in Alkohol unlöslichen Theile des Bienenwachses, dem sogenannten Myricin, enthalten ist und den **Myricylalkohol**.

Myricylalkohol.

Syn. Myricyloxydhydrat, Melyloxydhydrat, Melissylalkohol.

$$\underset{\text{Empirische Formel.}}{C_{30}H_{62}O} \qquad \underset{\text{Typenformel.}}{\left.\begin{matrix}C_{30}H_{61}'\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Myricylalkohol. Feste weisse Masse von seidenartigem Glanz, bei 85° C. schmelzend und beim Erkalten krystallinisch erstarrend. Beim Erhitzen verflüchtigt sich der Myricylalkohol zum Theil unverändert, zum Theil aber wird er zersetzt. Mit Kalikalk erhitzt, verwandelt er sich in melissinsaures Kali:

$$\underset{\text{Myricylalkohol}}{C_{30}H_{62}O} + KHO = \underset{\text{melissinsaures Kali}}{C_{30}H_{59}KO_2} + 4H$$

Man erhält ihn durch Behandlung von Bienenwachs mit Kalihydrat in ähnlicher Weise wie den Cerylalkohol aus dem chinesischen Wachs.

B. Den einatomigen Alkoholen der Reihe $\left.\begin{matrix}C_n H_{2n+1}{}' \\ H\end{matrix}\right\}\Theta$ entsprechende einatomige Säuren.

Allgemeine Formel:

$$\left.\begin{matrix}C_n H_{2n-1}\Theta' \\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Vergl. die Tabelle Seite 112.

Die den Alkoholradicalen der Reihe $C_n H_{2n+1}$ entsprechenden Säureradicale entstehen aus den ersteren, indem 2 At. Wasserstoff durch 1 At. Sauerstoff substituirt werden. Sie lassen sich, hierin ganz ähnlich den Alkoholradicalen, in die Moleküle zahlreicher anderer Körper übertragen und sind einwerthig, d. h. sie fungiren mit einer freien Verwandtschaftseinheit und ersetzen 1 At. H in den Typen. Sie bilden eine noch vollständigere homologe Reihe als die abgehandelten Alkoholradicale, eine Reihe, in der nur mehr wenige Lücken vorhanden sind. Sie werden in nachstehenden Verbindungen angenommen: Allgemeines über diese Säuren und ihre Radicale.

1. In einer Reihe einbasischer Säuren, die man unter der Bezeichnung Fettsäuren zusammenzufassen pflegt.

2. Den Anhydriden dieser Säuren.

3. Den Aldehyden der correspondirenden Alkohole, aus diesen durch Verlust von 2 At. H entstanden.

4. Den Ketonen oder Acetonen.

5. Den Chlorüren: Verbindungen der betreffenden Radicale mit Chlor; analog sind natürlich die Bromüre und Jodüre.

6. Den zusammengesetzten Aethern der Fettsäuren, d. h. Salzen derselben, welche statt eines Metalles ein Alkoholradical enthalten.

7. Den Amiden, welche zum Ammoniak in derselben nahen Beziehung stehen, wie die Aminbasen; sie sind Ammoniak, in welchem der Wasserstoff ganz oder zum Theil durch diese Säureradicale vertreten ist

So wie durch Oxydation die Alkoholradicale in Säureradicale übergehen, oder die Alkohole in Aldehyde und Säuren:

$$\underset{\text{Alkohol}}{\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\,H_5{}' \\ H\end{matrix}\right\}\Theta} + \Theta = \underset{\text{Aldehyd}}{\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\,H_3\,\Theta' \\ H\end{matrix}\right\}} + H_2\Theta$$

$$\underset{\text{Aldehyd}}{\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\,H_3\,\Theta' \\ H\end{matrix}\right\}} + \Theta = \underset{\text{Essigsäure}}{\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\,H_3\,\Theta' \\ H\end{matrix}\right\}\Theta}$$

so gehen umgekehrt durch Reduction Aldehyde unter Aufnahme von 2 At. H in Alkohole über:

$$\underset{\text{Aldehyd}}{\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\,H_3\,\Theta' \\ H\end{matrix}\right\}} + 2\,H = \underset{\text{Alkohol}}{\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\,H_5{}' \\ H\end{matrix}\right\}\Theta}$$

wobei im Radical: $\text{Є}_2H_3\Theta$, 1 At. Θ durch 2 At. H ersetzt wird.

Beziehung der Säuren der Reihe zu den Fetten.

Was von den physiologisch interessanten Beziehungen der Alkoholradicale Seite 115 u. f. aufgeführt wurde, gilt auch von den Säureradicalen, ganz besonders ist aber hier ihre Beziehung zu den Fetten hervorzuheben, die darin besteht, dass die hierher gehörigen Säuren zum Theil als Bestandtheile der Fette nachgewiesen sind und zum Theil aus diesen durch Oxydationsvorgänge entstehen, wie alsbald näher erörtert werden soll.

Auch in den Säureradicalen kann der Wasserstoff durch Chlor und andere Salzbildner, durch $N\Theta_2$, durch einwerthige Radicale, namentlich Alkoholradicale ersetzt werden und es können auf letztere Weise, wie wir weiter unten näher entwickeln werden, die höheren Glieder der Reihe aus den niederen synthetisch aufgebaut werden.

Bei weitem die wichtigsten der Verbindungen dieser Säureradicale sind die Säuren. Wir werden daher auch ihren allgemeinen Charakter und ihre wichtigeren Umsetzungen vor Allem näher ins Auge fassen.

Flüchtige und eigentliche Fettsäuren.

Diese Säuren sind folgende:

Ameisensäure . .	$\text{Є}\,H_2\,\Theta_2$
Essigsäure . . .	$\text{Є}_2\,H_4\,\Theta_2$
Propionsäure . .	$\text{Є}_3\,H_6\,\Theta_2$
Buttersäure . . .	$\text{Є}_4\,H_8\,\Theta_2$
Valeriansäure . .	$\text{Є}_5\,H_{10}\,\Theta_2$
Capronsäure . . .	$\text{Є}_6\,H_{12}\,\Theta_2$
Oenanthylsäure .	$\text{Є}_7\,H_{14}\,\Theta_2$
Caprylsäure . . .	$\text{Є}_8\,H_{16}\,\Theta_2$

Digitized by Google

Pelargonsäure . .	$C_9 H_{18} O_2$
Caprinsäure . . .	$C_{10} H_{20} O_2$
Laurinsäure . . .	$C_{12} H_{24} O_2$
Myristinsäure . .	$C_{14} H_{28} O_2$
Palmitinsäure . .	$C_{16} H_{32} O_2$
Stearinsäure . . .	$C_{18} H_{36} O_2$
Hyaenasäure . .	$C_{25} H_{50} O_2$
Cerotinsäure . . .	$C_{27} H_{54} O_2$
Melissinsäure . .	$C_{30} H_{60} O_2$

Allgemeiner Charakter der flüchtigen Fettsäuren.

Die in diese homologe Reihe gehörenden Säuren führen bis zur Caprinsäure incl. den Namen flüchtige Fettsäuren. Diese sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, meist ölartig und auf Papier zum Theil verschwindende Fettflecken erzeugend. Sie sind flüchtig, d. h. sie lassen sich unzersetzt destilliren und gehen beim Kochen mit Wasser, wenngleich ihr Siedepunkt höher als der des Wassers liegt, mit den Wasserdämpfen bei der Destillation über. Sie sind ausgezeichnet durch einen stechenden Geruch und brennenden Geschmack. Unter 0° C. erstarren sie krystallinisch. Einige davon sind im concentrirten Zustande entzündlich. In Wasser, Alkohol und Aether sind sie löslich; ihre Löslichkeit in Wasser nimmt aber mit der Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes ab, so dass sich die höheren Glieder der Reihe mit Wasser nicht mehr mischen. Ihre Lösungen röthen Lackmus stark. Mit Basen bilden sie meist lösliche und krystallisirbare Salze, wobei sich wieder die Regelmässigkeit zeigt, dass die Löslichkeit der Baryt- und Silbersalze in dem Maasse abnimmt, als der Kohlenstoffgehalt der Säure sich erhöht. Auch ihr Siedepunkt steht zu ihrer Zusammensetzung in einem constanten Verhältniss. Um je $C H_2$, welche sie mehr enthalten, steigt nämlich ihr Siedepunkt um etwa 19° C. So siedet die

Siedepunkts-Regelmässigkeiten der flüchtigen Fettsäuren.

Ameisensäure .	bei	99° C.
Essigsäure . .	„	118° C.
Propionsäure .	„	137° C.
Buttersäure . .	„	156° C.
Valeriansäure .	„	175° C.

doch verwischt sich bei den höheren Gliedern diese Regelmässigkeit mehr und mehr.

Allgemeiner Charakter der eigentlichen Fettsäuren.

Die eigentlichen Fettsäuren, welche mit der Laurinsäure beginnen, sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, geruch- und geschmacklos, machen auf Papier im geschmolzenen Zustande nicht wieder verschwindende Fettflecken und lassen sich nur im luftleeren Raume unzersetzt verflüchtigen. In Wasser sind sie vollkommen unlöslich, löslich in siedendem Alkohol, woraus sie sich beim Erkalten in Krystallen ausscheiden, leicht löslich in Aether. Ihre Lösungen röthen Lackmus nur schwach. Beim Erhitzen entzünden sie sich und brennen mit leuchtender

Digitized by Google

russender Flamme. Sie sind leicht schmelzbar und zeigen einen constanten Schmelzpunkt, der mit der Anzahl ihrer Kohlenstoffatome und zwar für je 1 At. Ɵ um 3 bis 4° steigt. Mit Metallen bilden sie Salze, von denen nur die mit Alkalien: die Seifen, von denen weiter unten näher die Rede sein wird, in Wasser löslich sind.

Bildung.

Bildung. 1. Eine Bildungsweise, welche diese Säuren mit den Alkoholen der Methylreihe von gleichem Kohlenstoffgehalt auf das Engste verknüpft, ist jene der Oxydation der betreffenden Alkohole, welche wie wir gezeigt haben, bei der Einwirkung des Sauerstoffs, unter Austritt von 2 At. H in Aldehyde übergehen, die ihrerseits unter Eintritt von 1 At. Θ sich in die Säuren verwandeln.

2. Eine sehr allgemeine Bildungsweise dieser Säuren ist fernerhin die aus den Cyanverbindungen der Alkoholradicale, beim Kochen derselben mit Alkalien, wobei der Stickstoff des Cyans (Ɵ N) mit Wasserstoff als Ammoniak austritt, z. B.:

$$\left\{\begin{matrix}\text{Ɵ}H_3' \\ \text{Ɵ}N'\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K \\ H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\text{Ɵ}_2H_3\Theta' \\ K\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N$$

Methylcyanür Kalihydrat Wasser Essigsaures Kalium Ammoniak

$$\left\{\begin{matrix}\text{Ɵ}_2H_5' \\ \text{Ɵ}N'\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K \\ H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\text{Ɵ}_3H_5\Theta' \\ K\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N$$

Aethylcyanür Kalihydrat Wasser Propionsaures Kalium Ammoniak

etc. etc.

3. Man erhält diese Säuren auf synthetischem Wege, indem man Kohlensäure auf die Natrium- oder Kaliumverbindungen der Alkoholradicale in geeigneter Weise einwirken lässt, z. B.:

$$\left\{\begin{matrix}\text{Ɵ}H_3' \\ Na\end{matrix}\right. + \text{Ɵ}\Theta_2 = \left.\begin{matrix}\text{Ɵ}_2H_3\Theta' \\ Na\end{matrix}\right\}\Theta$$

Methylnatrium Essigsaures Natrium

$$\left\{\begin{matrix}\text{Ɵ}_2H_5' \\ Na\end{matrix}\right. + \text{Ɵ}\Theta_2 = \left.\begin{matrix}\text{Ɵ}_3H_5\Theta' \\ Na\end{matrix}\right\}\Theta$$

Aethylnatrium Propionsaures Natrium

$$\left\{\begin{matrix}\text{Ɵ}_5H_{11}' \\ Na\end{matrix}\right. + \text{Ɵ}\Theta_2 = \left.\begin{matrix}\text{Ɵ}_6H_{11}\Theta' \\ Na\end{matrix}\right\}\Theta$$

Amylnatrium Capronsaures Natrium

4. Behandelt man die zusammengesetzten Aether der fetten Säuren mit Natrium, so wird Wasserstoff des Radicals derselben durch Natrium substituirt. Lässt man nun auf die so erhaltene Verbindung das Jodür eines Alkoholradicals einwirken, so bildet sich Jodnatrium,

das Alkoholradical substituirt das Natrium und liefert den zusammengesetzten Aether einer kohlenstoffreicheren fetten Säure, z. B.:

Essigsäure-Aethyläther und Natrium geben Natriumessigsäure-Aethyläther und Wasserstoff:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3\Theta' \\ C_2H_5' \end{matrix}\right\}\Theta + Na = \left.\begin{matrix} C_2H_2Na\Theta' \\ C_2H_5' \end{matrix}\right\}\Theta + H$$

Essigsäure-Aethyläther — Natriumessigsäure-Aethyläther

$$\left.\begin{matrix} C_2H_2Na\Theta' \\ C_2H_5' \end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix} C_2H_5' \\ J \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C_2H_2(C_2H_5)\Theta' \\ C_2H_5' \end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix} Na \\ J \end{matrix}\right\}$$

Natriumessigsäure-Aethyläther — Jodäthyl — Aethylessigsäure-Aethyläther

Aethylessigsäure-Aethyläther ist aber identisch mit Buttersäure-Aethyläther und liefert mit Alkalien destillirt: buttersaures Alkali und Aethylalkohol:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_2(C_2H_5)\Theta' \\ C_2H_5' \end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix} C_2H_5' \\ H \end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix} C_4H_7\Theta' \\ K \end{matrix}\right\}\Theta$$

Aethylessigsäure- (Buttersäure-Aethyläther) — Alkohol — Buttersaures Kalium

Die flüchtigen Fettsäuren finden sich zum Theil in pflanzlichen und thierischen Organismen, sie sind ferner Zersetzungsproducte pflanzlicher und thierischer Verbindungen durch mannigfache oxydirende Agentien. Unter den thierischen Substanzen liefern namentlich die Fette und Albuminate dieselben bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln und bei ihrer freiwilligen Zersetzung. Aus der Oelsäure kann ferner ebenfalls die ganze Reihe durch Behandlung mit Salpetersäure gewonnen werden. Vorkommen.

Die eigentlichen Fettsäuren sind Bestandtheile der verschiedenen Fette des Pflanzen- und Thierreichs.

Von ihren chemischen Beziehungen und Umsetzungen sind nachstehende als allgemein wichtig hervorzuheben: Wichtigere Zersetzungen derselben.

Die Salze der hierher gehörigen Säuren werden durch Elektrolyse, so weit man dieses Verhältniss studirt hat, stets in der Weise zerlegt, dass die Säure in Kohlensäure und in ein Alkoholradical zerfällt, welches um 1 At. C weniger enthält als das Säureradical; so giebt bei der Elektrolyse

$$2\,(C_2H_4\Theta_2) + \Theta = 2\,(CH_3) + H_2\Theta + 2\,C\Theta_2$$

Essigsäure — Methyl — Kohlensäure

$$2\,(C_3H_6\Theta_2) + \Theta = 2\,(C_2H_5) + H_2\Theta + 2\,C\Theta_2$$

Propionsäure — Aethyl — Kohlensäure

$$2\,(C_4H_8\Theta_2) + \Theta = 2\,(C_3H_7) + H_2\Theta + 2\,C\Theta_2$$

Buttersäure — Propyl — Kohlensäure

Digitized by Google

$$2\,(C_5H_{10}O_2) + O = 2\,(C_4H_9) + H_2O + 2\,CO_2$$
Valeriansäure — Butyl — Kohlensäure

$$2\,(C_6H_{12}O_2) + O = 2\,(C_5H_{11}) + H_2O + 2\,CO_2$$
Capronsäure — Amyl — Kohlensäure

Werden die fetten Säuren mit **überschüssigem** Kalk- oder Natronhydrat geglüht, so zersetzen sie sich in einen flüchtigen Kohlenwasserstoff und kohlensaures Salz, z. B.:

$$C_2H_4O_2 + Na_2O = CH_4 + Na_2CO_3$$
Essigsäure — Natron — Grubengas — Kohlensaures Natrium

Die Kalksalze der fetten Säuren **für sich** der trocknen Destillation unterworfen, liefern ebenfalls kohlensauren Kalk, daneben aber sogenannte **Ketone** oder **Acetone**, die ihrer Constitution nach zu den Alkoholen und zu den Säuren in naher Beziehung stehen und meist flüchtige aromatisch riechende Flüssigkeiten darstellen. Welcher Art diese nahe Beziehung ist, ergiebt nachstehende schematische Uebersicht:

$$\frac{\left.\begin{matrix}CH_3\\CO\\Ca\end{matrix}\right\}O}{\left.\begin{matrix}Ca\\CO\\CH_3\end{matrix}\right\}O} = Ca_2CO_3 + \left\{\begin{matrix}CH_3\\CO\\CH_3\end{matrix}\right.$$

2 Mol. essigsaurer Kalk — Aceton

2 Mol. essigsaurer Kalk werden daher bei der Destillation derart zersetzt, dass CO mit 2 At. (einwerthig gedachten) Calciums und 2 At. O aus je einem Molekül Essigsäure stammend, als kohlensaurer Kalk austreten, während CH_3 jedes Moleküls, mit CO des einen Moleküls, als Rest zweier Moleküle Essigsäure: als Aceton austreten.

Alle diese Umsetzungen zeigen unzweideutig, dass die Säureradicale der fetten Säuren **Carbonyl**: CO, das Radical der Kohlensäure, — und ein Alkoholradical als nähere Bestandtheile enthalten und man kann dieselben in weiter aufgelöster Form wie folgt schreiben:

Formyl	CHO	=	$H\,.\,CO$	=	Hydrocarbonyl
Acetyl	C_2H_3O	=	$CH_3\,.\,CO$	=	Methyl-Carbonyl
Propionyl	C_3H_5O	=	$C_2H_5\,.\,CO$	=	Aethyl-Carbonyl
Butyryl	C_4H_7O	=	$C_3H_7\,.\,CO$	=	Propyl-Carbonyl
Valeryl	C_5H_9O	=	$C_4H_9\,.\,CO$	=	Butyl-Carbonyl
Capronyl	$C_6H_{11}O$	=	$C_5H_{11}\,.\,CO$	=	Amyl-Carbonyl

und die Säuren wären demnach zu schreiben:

$$\left.\begin{matrix}H\,.\,CO\\H\end{matrix}\right\}O = \text{Ameisensäure; Hydrocarbonsäure}$$

$$\left.\begin{matrix}CH_3\,.\,CO\\H\end{matrix}\right\}O = \text{Essigsäure; Methylcarbonsäure}$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\,.\,CO\\H\end{matrix}\right\}O = \text{Propionsäure; Aethylcarbonsäure}$$

etc. etc.

Digitized by Google

In allen diesen Säuren kann man daher, an ein Alkoholradical gebunden, den Rest der Kohlensäure: Carboxyl genannt und

$$\left.\begin{matrix} C\Theta \\ H \end{matrix}\right\} \Theta \quad \text{oder} \quad C\Theta_2 H$$

geschrieben annehmen, welcher durch Oxydation von Methyl entsteht:

$$\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right. \qquad \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2\Theta H \end{matrix}\right. \qquad \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ C\Theta_2 H \end{matrix}\right.$$

Dimethyl — Alkohol — Essigsäure

Nitrile der Fettsäuren.

Durch Erhitzen der Ammoniumsalze der fetten Säuren unter Beihülfe von wasserentziehenden Agentien, z. B. Phosphorsäureanhydrid, entstehen die sogenannten Nitrile der fetten Säuren, welche identisch sind mit den Cyanüren der Alkoholradicale, die, wie wir gesehen haben, beim Kochen mit Alkalien unter Austritt des Stickstoffs wieder in die fetten Säuren übergehen:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3\Theta' \\ NH_4 \end{matrix}\right\} \Theta - 2\,H_2\Theta = C_2H_3{'''}\}\,N = \left\{\begin{matrix} CH_3{'} \\ CN' \end{matrix}\right.$$

Essigsaures Ammonium — Acetonitril — Methylcyanür

$$\left.\begin{matrix} C_3H_5\Theta' \\ NH_4 \end{matrix}\right\} \Theta - 2\,H_2\Theta = C_3H_5{'''}\}\,N = \left\{\begin{matrix} C_2H_5{'} \\ CN' \end{matrix}\right.$$

Propionsaures Ammon — Propionitril — Aethylcyanür

Durch Behandlung mit starker Salpetersäure verwandeln sich die fetten Säuren in eine homologe Reihe zweiatomiger zweibasischer Säuren, deren erstes Glied die Oxalsäure und deren allgemeine Formel

$$C_n H_{2n-2} \Theta_4$$

ist und welche die Carboxylgruppe $C\Theta_2 H$ zweimal enthalten. Der Vorgang dieser Oxydation wird ausgedrückt durch die Formelgleichung:

$$C_n H_{2n} \Theta_2 - 2\,H + 2\,\Theta = C_n H_{2n-2} \Theta_4$$

Von dem Uebergange der Fettsäuren in eine homologe Reihe zweiatomiger aber einbasischer Säuren: die Milchsäurereihe, deren allgemeine Formel $C_n H_{2n} \Theta_3$ ist, durch indirecte Oxydation, wird bei dieser Reihe die Rede sein.

Nach diesen allgemeinen Bemerkungen gehen wir nun zu den einzelnen Radicalen und ihren wichtigeren Verbindungen über.

Formylverbindungen.

Radical: Formyl: $CH\Theta'$ oder $HC\Theta'$

Von diesem Radicale sind folgende Verbindungen gekannt:

Formylsäure.

Syn. Ameisensäure.

$$\left.\begin{matrix}\Theta H \Theta' \\ H\end{matrix}\right\} \Theta \qquad \left\{\begin{matrix}H \\ \Theta \Theta \Theta H\end{matrix}\right. =$$

Typenformel. Structurformel.

Ameisensäure.

Die Ameisensäure in concentrirtem Zustande ist eine farblose, schwach rauchende, stechend und nach Ameisen riechende Flüssigkeit, welche unter 0° C. krystallinisch erstarrt, bei 99° C. siedet und ein specif. Gew. von 1,253 besitzt. Ihr Dampf ist brennbar. Ihr Geschmack ist ätzend und stark sauer, auf die Haut gebracht, bewirkt sie Blasenziehen und Röthung. Mit Wasser, Weingeist und Aether mischt sie sich in allen Verhältnissen. In verdünnter wässeriger Lösung schmeckt sie angenehm sauer.

Erwärmt man Ameisensäure mit concentrirter Schwefelsäure, so zerfällt sie in Kohlenoxyd und Wasser:

$$\Theta H_2 \Theta_2 = \Theta\Theta + H_2\Theta$$

Mit Oxydationsmitteln behandelt, verwandelt sie sich in Kohlensäure und Wasser, die Oxyde edler Metalle reducirt sie aus ihren Lösungen regulinisch. Aus Quecksilberchloridlösung fällt sie Quecksilberchlorür.

Vorkommen.

Vorkommen. Die Ameisensäure im freien Zustande und in Salzen ist in der Natur ziemlich verbreitet, auch ist sie eines der häufigsten Oxydationsproducte organischer Körper. Von physiologischem Interesse ist ihr Vorkommen in den Ameisen, daher der Name Ameisensäure, in den Giftorganen und Brennstacheln gewisser Insecten, in den Brennhaaren der Processionsraupe, in den Brennnesseln (*Urticeen*), ferner in thierischen Secreten und parenchymatösen Säften: im Schweiss, im Safte der Milz, der Pancreas, Thymusdrüse, im Muskelfleische, Gehirn u. s. w. Auch in den Fichtennadeln, in Mineralquellen, im sogenannten Mineralmoor, endlich im Guano wurde sie nachgewiesen.

Bildung und Darstellung.

Bildung und Darstellung. In Bezug auf die Bildung der Ameisensäure ist zunächst die aus dem Methylalkohol oder Holzgeist durch oxydirende Agentien, sowie unter dem Einflusse des Platinmohrs zu erwähnen:

$$\underset{\text{Methylalkohol}}{\Theta H_4 \Theta} + 2\Theta = \underset{\text{Ameisensäure}}{\Theta H_2 \Theta_2} + H_2\Theta$$

Ob wie bei den übrigen Säuren der Reihe der Bildung der Ameisensäure jene ihres Aldehydes nach der Formelgleichung:

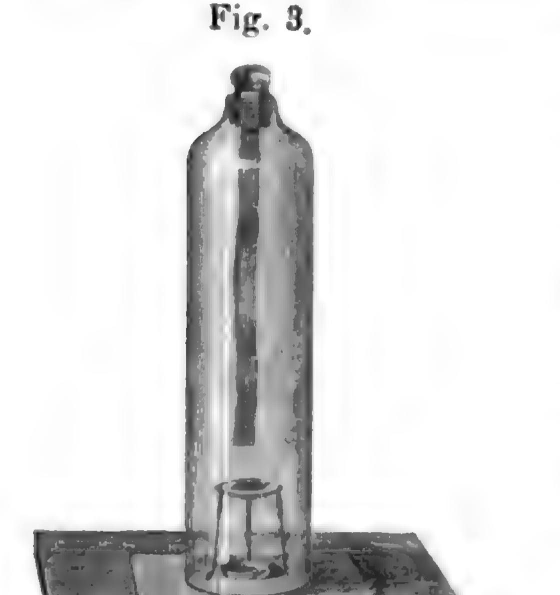
$$\Theta H_4 \Theta + \Theta = \Theta H_2 \Theta + H_2\Theta$$

vorhergeht, ist noch unentschieden, da die Existenz des Methylaldehyds noch zweifelhaft erscheint.

Digitized by Google

Bringt man auf eine Glasplatte eine Uhrschale mit Methylalkohol, darüber auf einem Drahtdreifuss ein Schälchen mit Platinmohr und stülpt man über das Ganze eine Glocke mit Tubulus, durch den man einen befeuchteten Lackmuspapierstreifen in die Glocke herabhängen lässt, der mittelst eines lose aufsitzenden Korks in die Tubulatur eingeklemmt ist, so sieht man schon nach wenigen Minuten den Lackmuspapierstreifen sich röthen; gleichzeitig entwickelt sich der durchdringende charakteristische Geruch der Ameisensäure. Die Construction des einfachen Apparates versinnlicht Fig. 3.

Fig. 3.



Die Ameisensäure bildet sich ausserdem beim Erhitzen von Oxalsäure (am besten mit Sand vermengt) neben Kohlensäure:

$$\Theta_2H_2\Theta_4 = \Theta H_2\Theta_2 + \Theta\Theta_2$$

Oxalsäure Ameisensäure

In reichlicher Menge beim Erhitzen von Oxalsäure mit Glycerin, wobei letzteres nicht verändert wird und in einer bisher noch nicht aufgeklärten Weise wirkt.

Sie bildet sich ferner durch Synthese, wenn man Kohlenoxydgas bei 100° C. längere Zeit mit Kalihydrat in Berührung lässt. Das Kohlenoxyd wird allmählich absorbirt und es entsteht ameisensaures Kali: Bildung der Ameisensäure durch Synthese.

$$\Theta\Theta + KH\Theta = \Theta HK\Theta_2$$

und ebenso, wenn Kalium unter einer mit Kohlensäure gefüllten und durch lauwarmes Wasser abgesperrten Glocke, auf einer Schale in dünner Schichte mehrere Stunden mit der feuchten Kohlensäure in Wechselwirkung tritt. Die Bildung des ameisensauren neben doppelt kohlensaurem Kali erfolgt hier nach beistehender Formelgleichung:

$$2K + 2\,\Theta\Theta_2 + H_2\Theta = \Theta HK\Theta_2 + KH\Theta\Theta_3$$

Die Ameisensäure ist endlich ein Oxydationsproduct der Albuminate, des Leims, des Zuckers, der Stärke, wenn man diese Stoffe mit Chromsäure, Braunstein und Schwefelsäure, oder auch wohl (Zucker und Stärke) nur mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt. Die Bildung der Ameisensäure durch Oxydation der Albuminate und Kohlehydrate erklärt ihr Vorkommen im Thierorganismus. Auch aus vielen anderen organischen Stoffen kann sie übrigens durch Oxydationsmittel erhalten werden.

Man hat früher die Ameisensäure durch Destillation der Waldameisen mit Wasser dargestellt. Gegenwärtig aber gewinnt man sie vortheilhafter durch Destillation eines Gemenges von Stärke, Braunstein und Schwefelsäure, Zweckmässigste Darstellung.

oder von Zucker mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure. Das Destillat wird mit Kalkmilch gesättigt, eingedampft und der ameisensaure Kalk mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Aus der übergehenden wässerigen Ameisensäure stellt man die wasserfreie Säure dar, indem man sie an Bleioxyd bindet und das trockene ameisensaure Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Auch durch Destillation einer Oxalsäurelösung mit Glycerin kann Ameisensäure mit Vortheil dargestellt werden.

Spiritus formicarum.

Der **Ameisengeist** oder ***Spiritus formicarum*** der Pharmacie, welcher früher durch Destillation von Ameisen mit rectificirtem Weingeist gewonnen wurde, ist eine Lösung von Ameisensäure in Weingeist.

Ameisensaure Salze.

Ameisensaure Salze. Dieselben, zusammengesetzt nach der Formel $\left.\begin{matrix}\Theta H\Theta' \\ M\end{matrix}\right\}\Theta$ sind alle in Wasser löslich, die ameisensauren Alkalien zerfliesslich. In Alkohol lösen sich nur wenige. Gegen Schwefelsäure und die Lösungen edler Metalloxyde verhalten sie sich wie die freie Säure. Eisenoxydsalze färben sie roth. Mit Schwefelsäure und Weingeist übergossen, entwickeln sie beim Erwärmen Ameisenäther, erkennbar an seinem lieblichen Geruch. Beim Glühen hinterlassen sie kohlensaure Salze, Oxyd oder Metall. Man erhält die ameisensauren Salze durch Auflösen der Metalloxyde, oder der kohlensauren Metalloxyde in der wässerigen Säure.

Ameisensaures Ammoniak geht beim Erhitzen in Blausäure über.

Ameisensaures Ammonium, $\left.\begin{matrix}\Theta H\Theta' \\ NH_4'\end{matrix}\right\}\Theta$, krystallisirt in rechtwinkligen Prismen. Wird es rasch erhitzt, so verliert es 2 Mol. Wasser und verwandelt sich in das Nitril der Ameisensäure: Blausäure oder Cyanwasserstoffsäure:

$$\left.\begin{matrix}\Theta H\Theta' \\ NH_4\end{matrix}\right\}\Theta - 2\,H_2\Theta = \left.\begin{matrix}\Theta N \\ H\end{matrix}\right\}$$

Es geht also durch einfaches Erhitzen eine vollkommen unschädliche Substanz in ein furchtbares Gift über. Wir werden später sehen, dass umgekehrt die Blausäure sich durch Wasseraufnahme wieder in ameisensaures Ammoniak zurückverwandeln kann.

Ameisensaures Blei.

Ameisensaures Blei, $\left.\begin{matrix}\Theta H\Theta' \\ Pb'' \\ \Theta H\Theta'\end{matrix}\right\}\Theta_2$, krystallisirt in glänzenden weissen Säulen. Es ist in Wasser schwer, in Weingeist fast gar nicht löslich. Mit Schwefelwasserstoff behandelt, zerlegt es sich in Schwefelblei und Ameisensäure.

Zusammengesetzte Aether der Ameisensäure. Sie sind gewissermaassen Salze der Ameisensäure, in welchen an der Stelle des Metalls sich ein Alkoholradical befindet.

Besondere Erwähnung verdienen hier:

Ameisensaures Methyl.

Ameisensaures Methyl: $\left.\begin{matrix}\Theta H\Theta' \\ \Theta H_3'\end{matrix}\right\}\Theta$

Wasserhelle, ätherisch riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser und zwischen 36 bis 38°C. kochend.

Wird durch Destillation von Schwefelsäure-Methyläther mit ameisensaurem Natron erhalten.

Ameisensaures Aethyl: $\left.\begin{matrix}\Theta H\Theta' \\ \Theta_2 H_5'\end{matrix}\right\}\Theta$

Wasserhelle Flüssigkeit von 0,915 specif. Gewicht, bei 54°C. siedend. Riecht stark und angenehm nach Pfirsichkernen, oder auch wohl nach Rum oder Arrak und schmeckt gewürzhaft. Ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, und wird in schlecht schliessenden Gefässen bald sauer. Mit Kali behandelt, zerfällt der Ameisensäure-Aethyläther in Alkohol und ameisensaures Natron. Ameisensaures Aethyl.

Es wird durch Destillation von ameisensaurem Natron, Alkohol und Schwefelsäure erhalten. Auch bei der Einwirkung von Alkohol auf concentrirte Ameisensäure und bei der Destillation eines Gemenges von Stärke, Braunstein, Schwefelsäure und Alkohol bildet er sich.

Er wird bei der Fabrikation künstlichen Rums und Arraks verwendet.

Ameisensaures Amyl: $\left.\begin{matrix}\Theta H\Theta' \\ \Theta_5 H_{11}'\end{matrix}\right\}\Theta$

Wasserhelles Fluidum von 0,874 specif. Gewicht, bei 116°C. siedend, und von angenehmem Obstgeruch. Wenig löslich in Wasser. Ameisensaures Amyl.

Man erhält diesen zusammengesetzten Aether durch Destillation einer Mischung von ameisensaurem Natron, Amylalkohol und Schwefelsäure.

Von Verbindungen des Formyls ist ausserdem noch Formamid $\left.\begin{matrix}\Theta H\Theta' \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N$ dargestellt. Es ist noch wenig studirt. Weitere Formylverbindungen.

Weitere das Radical Formyl enthaltende Moleküle sind mit Sicherheit nicht bekannt. Einen Körper von der Zusammensetzung des Formylhydrürs oder Aldehydes der Ameisensäure $\left.\begin{matrix}\Theta H\Theta' \\ H\end{matrix}\right\}$ erhält man, wenn man einen mit Methylalkoholdämpfen beladenen Luftstrom über eine glühende Platinspirale leitet und bei der trockenen Destillation von ameisensaurem Kalk. Derselbe reducirt aus Silberlösungen Silber in Gestalt eines schönen Silberspiegels, giebt mit Kali erwärmt Harztröpfchen und geht bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff in die dem Sulfaldehyd entsprechende Verbindung $\Theta H_2 S$ über. Allein es ist noch zweifelhaft, ob dieser Körper der wirkliche Aldehyd, oder nicht vielmehr eine polymere Verbindung ist.

Acetylverbindungen.

Radical: Acetyl C_2H_3O' oder $CH_3 . CO'$

Acetylsäure.

Syn. Essigsäure, *Acidum aceticum.*

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CO\,OH \end{matrix}\right. =$$

Typenformel. Structurformel.

Essigsäure. Eisessig

Die reine Essigsäure ist eine farblose Flüssigkeit unter + 17° C. krystallisirend, und deshalb auch Eisessig, *Acidum aceticum glaciale* genannt, von 1,063 specif. Gewicht bei 18° und bei 119° C. siedend. Ihr Dampf riecht stechend, mit Luft gemengt angenehm sauer (Geruch des Essigs) und ist brennbar. Ihr Geschmack ist stark und rein sauer. Auf die Haut gebracht, zieht sie Blasen. Sie röthet Lackmus stark, zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und mischt sich mit Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen.

Verdünnte Essigsäure.

Gemische von Essigsäure und Wasser führen den Namen verdünnte Essigsäure: *Acidum aceticum dilutum*; der Essig: *Acetum*, ist verdünnte Essigsäure mit gewissen Beimengungen.

Die Essigsäure löst einige Metalle und Metalloxyde auf, sie löst Camphor, andere ätherische Oele, gewisse Harze, Albuminate, beim Kochen auch Phosphor.

Ihre wässerige Lösung zersetzt sich bei Gegenwart von organischen Körpern unter Schimmelbildung.

Durch Destillation von essigsauren Salzen (essigsaurem Kalk) mit ameisensaurem Kalk lässt sich die Essigsäure in Aldehyd verwandeln:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ Ca'' \\ CHO' \end{matrix}\right\} O_2 \quad + \quad \left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ H \end{matrix}\right\} \quad = \quad \left.\begin{matrix} CO'' \\ Ca'' \end{matrix}\right\} O_2$$

essig-ameisensaurer Kalk — Aldehyd — kohlensaurer Kalk

Vorkommen der Essigsäure.

Vorkommen der Essigsäure. An Basen gebunden, sonach in der Form von essigsauren Salzen kommt die Essigsäure in mehreren Pflanzensäften, namentlich im Safte vieler Bäume vor. Im Thierreiche finden sich essigsaure Salze und vielleicht auch freie Essigsäure im Schweiss, in der durch Extraction der Muskeln mit Wasser erhaltenen Flüssigkeit, in mehreren parenchymatösen Drüsensäften, pathologisch im leukämischen Blute und im Magensafte.

Die Essigsäure ist ein Oxydationsproduct des Aethylalkohols.

Bildung und Darstellung. Die Essigsäure bildet sich auf sehr mannigfaltige Weise, vor Allem durch Oxydation des Aethylalkohols, dessen eigenthümliche Säure sie ist:

$$C_2H_6O + 2O = C_2H_4O_2 + H_2O$$

Digitized by Google

Für sich und im concentrirten Zustande verändert sich der Alkohol an der Luft nicht, wird er aber im verdünnten Zustande und bei Gegenwart stickstoffhaltiger, oder anderer organischer Materien der Luft dargeboten, so verwandelt er sich zunächst durch Oxydation von 2 At. H zu Wasser in Aldehyd und dieses geht durch Aufnahme von 1 At. Θ in Essigsäure über:

$$\underset{\text{Alkohol}}{Є_2H_6Θ} + Θ = \underset{\text{Aldehyd}}{Є_2H_4Θ} + H_2Θ$$

$$\underset{\text{Aldehyd}}{Є_2H_4Θ} + Θ = \underset{\text{Essigsäure}}{Є_2H_4Θ_2}$$

Die Essigbildung aus Alkohol ist demnach **keine Gährung**, wie man früher glaubte, weshalb man sie auch Essiggährung nannte, sondern eine Oxydation, eine Art Verwesung. In Folge dieser Oxydation wird der Weingeist nicht **unmittelbar** in Essigsäure verwandelt, sondern zunächst geht er, indem er Wasserstoff verliert, in Aldehyd über und dieses wird erst zu Essigsäure oxydirt. Es versteht sich übrigens wohl ohne weitere Erörterung, dass in der Wirklichkeit diese beiden Phasen des Processes unmerklich in einander übergehen. **Die Essigbildung ist keine Gährung, sondern eine Oxydation.**

Die Essigbildung geht am besten bei Gegenwart von Sauerstoffaufnahme vermittelnden Körpern, bei einer Temperatur von 25° bis 35° C. vor sich.

Die sogenannten **Essigfermente** oder **Essigbildner** sind entweder sauerstoffverdichtende Stoffe, oder solche, welche mechanisch dadurch wirken, dass sie eine sehr feine Vertheilung des Weingeistes und dadurch eine bedeutende Flächenvermehrung veranlassen, sonach die Angriffspunkte für den Sauerstoff vervielfältigen, oder endlich sind es solche Substanzen, die nach Art des Stickoxyds bei der Schwefelsäurebildung, d. h. Sauerstoff **übertragend** wirken. **Die sogenannten Essigfermente.**

Die bei der Essigbildung in dieser Beziehung in Betracht kommenden Stoffe sind namentlich: Platinmohr, Hobelspähne, Albumin, Kleber, Malzextract, Bierhefe, Honig, Weintrestern.

Bei der Essigbildung entwickelt sich eine eigenthümliche Schimmelpflanze: **Mycoderma aceti**, die nach den neueren Untersuchungen **Pasteur's** insofern als wirkliches Ferment anzusehen ist, als sie verdünnten Weingeist in Essigsäure zu verwandeln vermag, aber nur so lange, als sie unter abnormen Bedingungen vegetirt und mit der Luft in Berührung ist. Die sogenannte Essigmutter, d. h. der auf dem Boden der Gefässe sich bildende Absatz, ist ohne Einfluss auf die Essigbildung. Die Wirkung der Mycoderma aceti ist demnach wohl auch als eine Sauerstoff übertragende zu betrachten. **Mycoderma aceti.**

Der Platinmohr verwandelt auch concentrirten Weingeist, wenn er mit ihm oder seinen Dämpfen in Berührung kommt, sehr rasch in Essigsäure. Mittelst des in Fig. 3 abgebildeten Apparates und auf dieselbe Weise, wie dort bei der Ameisensäure angegeben ist, kann man die beinahe momentane Bildung der Essigsäure aus Alkohol mittelst Platinmohr veranschaulichen.

Digitized by Google

Die Essigsäure bildet sich übrigens, abgesehen von ihrer Entstehung aus Alkohol, auf sehr mannigfaltige Weise. So namentlich bei der trockenen Destillation der meisten nichtflüchtigen organischen Stoffe, unter Anderen des Holzes (Holzessig), bei der Fäulniss vieler organischer Stoffe, bei der Behandlung von Albuminaten mit energischen Oxydationsmitteln, beim Schmelzen gewisser stickstofffreier organischer Substanzen, wie Stärke, Zucker, Weinsäure mit Kalihydrat u. s. w.

Darstellung des Essigsäurehydrats.

Reine Essigsäure stellt man dar durch Destillation von vollkommen trockenen essigsauren Salzen mit concentrirter Schwefelsäure, oder saurem schwefelsaurem Kali. Der Ausgangspunkt für die meisten essigsauren Salze aber ist der Bleizucker (s. unten), welchen man durch Auflösen von Bleiglätte in destillirtem Essig erhält; insofern muss man den Essig als den Ausgangspunkt für die Darstellung der reinen Essigsäure betrachten.

Synthetische Darstellung der Essigsäure.

Auch auf synthetischem Wege wurde die Essigsäure dargestellt, nämlich durch Einwirkung von Kohlensäure auf Methyl. Man erhitzt nämlich Natriummethyl mit Kohlensäure, wobei essigsaures Natron gebildet wird:

$$\left.\begin{matrix}CH_3'\\Na\end{matrix}\right\} + CO_2 = \left.\begin{matrix}CH_3.CO'\\Na\end{matrix}\right\}O$$

Methylnatrium — Essigsaures Natron

Essig.

Essig. Der Essig ist im Wesentlichen eine mit Wasser sehr verdünnte Essigsäure, der aber noch andere von den Materialien zur Essigbereitung stammende Stoffe beigemengt sind. Die Menge der Essigsäure im Essig beträgt durchschnittlich 2 bis 3 Proc. Der sogenannte Doppelessig und der Essigsprit sind reicher an Essigsäure und können bis zu 13 Proc. davon enthalten. Die gewöhnlichen Essigsorten sind der Weinessig, Bieressig, Obstessig, Branntweinessig und Holzessig.

Arten desselben.

Der Wein-, Bier- und Obstessig enthält neben Essigsäure gewöhnlich noch geringe Mengen von Zucker, Gummi, Albuminaten, Farbstoffen, Pflanzensäuren, verschiedenen Salzen und wahrscheinlich auch Essigäther. Dem Geschmack nach steht im Werthe der Weinessig obenan und zwar theils wegen seines Gehaltes an sogenanntem Weinbouquet, theils weil er ausserdem noch Weinstein und freie Weinsäure enthält.

Die Materialien zur Essigbereitung sind meist weingeistige Flüssigkeiten, deren Alkohol durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft in Essigsäure übergeht; doch wird auch durch trockene Destillation des Holzes ein Essig: der Holzessig, gewonnen.

Holzessig.

Die Bereitung des Essigs geschieht nach verschiedenen Methoden, die wir nun näher besprechen werden.

Essigfabrikation.

Nach dem älteren Verfahren gewinnt man 1) den Bieressig, indem man einen Malzauszug gähren lässt und die gegohrene Maische in offenen Gefässen, mit etwas Sauerteig versetzt, in geheizten und gut ventilirten Stuben (Essigstuben) längere Zeit stehen lässt, — 2) den Weinessig, indem man sauer gewordene geringe Weine mit etwas Essig

ansäuert und hierauf in offenen Kufen, die ganz oder zum Theil mit Weintrestern angefüllt sind, längere Zeit der Einwirkung der Luft darbietet.

Nach dem neueren Verfahren der Schnellessigfabrikation wird das Essiggut: die in Essig zu verwandelnde Flüssigkeit, — gewöhnlich wird bei der Schnellessigfabrikation mit Wasser verdünnter Branntwein angewendet, — tropfenweise durch Fässer sickern gelassen, welche mit Hobelspähnen gefüllt sind. Schnellessigfabrikation.

Derartige Fässer werden Essigbildner genannt und haben die in Fig. 4 versinnlichte Einrichtung. Bei *a* haben diese Fässer *A* einen Siebboden, ebenso bei *e*. Der Raum zwischen diesen beiden Böden ist mit Hobelspähnen angefüllt, die vorher gut mit Essig getränkt werden. Bei *a* und bei *b* sind rund um das Fass Löcher angebracht, wodurch bei der im Inneren des Fasses, in Folge der chemischen Action stattfindenden Temperaturerhöhung, ein fortwährender Luftwechsel im Fasse selbst vermittelt wird. Bei der Anwendung dieses Apparates lässt man das Essiggut durch den oberen Siebboden *cde*, in Tropfen zertheilt, auf die Hobelspähne fliessen, wo es nun die letzteren allmählich durchsickert, auf seinem Wege mit unendlich vervielfältigter Oberfläche der Einwirkung des Sauerstoffs ausgesetzt ist, wobei überdies die verwesenden Hobelspähne Sauerstoff übertragend zu wirken scheinen und endlich bis auf den eigentlichen Boden des Fasses gelangt, wo es nun schon theilweise in Essig verwandelt ist. Der sich unten ansammelnde Essig fliesst durch das heberförmige Rohr *f* in ein vorgestelltes Gefäss B. Gewöhnlich muss man den Essig zwei- bis dreimal durch den Essigbildner laufen lassen, bis er fertig ist.

Fig. 4.

Man sieht leicht, dass die Schnellessigfabrikation nichts weiter ist, wie eine ingeniöse Anwendung einer richtigen Theorie auf die Praxis.

Doch herrscht über die Rolle, welche die Hobelspähne bei der Schnellessigfabrikation spielen, keine volle Uebereinstimmung. Nach der einen Ansicht werden die Hobelspähne dadurch, dass man sie mit Essig tränkt, zu einem Fermente im Sinne der Liebig'schen Theorie, d. h. indem sie selbst vermodern, erlangen sie die Fähigkeit, den Sauerstoff auf den Weingeist zu übertragen; nach der Ansicht Pasteur's dagegen wäre es auch hier auf der Oberfläche der Spähne sich einstellende Mycodermabildung, welche den Uebergang des Weingeistes in Essig vermittelte.

Auch mittelst Platinschwamm oder Platinmohr hat man hier und da angefangen, Schnellessig zu erzeugen.

Der Holzessig wird fabrikmässig gewonnen und zwar durch trockene Destillation des Holzes an und für sich, oder als Nebenproduct bei der Holzgasbereitung in den Gasfabriken. Der durch trockene De- Holzessigfabrikation.

Digitized by Google

stillation des Holzes gewonnene Essig verlangt aber, um verwendbar zu sein, ein höchst umständliches Reinigungsverfahren, dessen Beschreibung in das Gebiet der chemischen Technologie gehört.

Verfälschungen des Essigs.

Wegen seiner ausgedehnten Anwendungen ist der Essig vielfachen Verfälschungen unterworfen. Die gewöhnlichsten sind die mit Mineralsäuren: Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure, mit Weinsäure und mit scharfen Pflanzenstoffen. Die Verfälschung mit Mineralsäuren ist auf analytischem Wege ohne Schwierigkeit auszumitteln, ebenso auch die mit Weinsäure. Verfälschungen mit scharfen Pflanzenstoffen (Pfeffer, Senf, Bertramswurzel etc.) erkennt man daran, dass der mit kohlensaurem Natron genau neutralisirte Essig, wenn er rein ist, einen mild salzigen, wenn er dagegen scharfe Pflanzenstoffe enthält, einen brennend aromatischen Geschmack zeigt. Von nicht flüchtigen Verunreinigungen kann man den Essig durch Destillation befreien: *Acetum destillatum*. Es giebt verschiedene Methoden, den Werth und die Stärke des Essigs zu prüfen.

In der Pharmacie und Medicin wendet man den Essig zu verschiedenen Arzneicompositionen an. So zur Bereitung des Gewürzessigs: *Acetum Aromaticum*, des Camphoressigs: *Acetum camphoratum*, des Meerzwiebelessigs: *Acetum scilliticum* u. a. m.

Nach den Vorschriften der Pharmacopöen über die Stärke des Weinessigs: *Acetum vini* soll eine Unze desselben eine halbe Drachme reines kohlensaures Kali vollständig neutralisiren.

Essigsaure Salze.

Essigsaure Salze. Die essigsauren Salze, deren allgemeine Formel, wenn wir mit M ein beliebiges einwerthiges Metall bezeichnen, typisch $\left.\begin{array}{r}\text{Є}_2\text{H}_3\Theta'\\ \text{M}\end{array}\right\}\Theta$ geschrieben wird, sind krystallisirbar, und meist in Wasser und Weingeist löslich. Die Verbindungen mit Alkalien und mit alkalischen Erden werden beim Glühen unter Bildung von Aceton (s. d.) zersetzt, mit Kalihydrat geglüht zerfallen sie in Sumpfgas und kohlensaures Kali. Aus den essigsauren Salzen wird durch stärkere Säuren die Essigsäure ausgetrieben, mit Weingeist und Schwefelsäure erwärmt, geben sie Essigäther, erkennbar am lieblichen Geruch, mit arseniger Säure erhitzt Kakodyloxyd.

Die für uns wichtigeren essigsauren Salze sind folgende:

Essigsaures Kali

Essigsaures Kali: $\left.\begin{array}{r}\text{Є}_2\text{H}_3\Theta'\\ \text{K}\end{array}\right\}\Theta$. Zerfliessliches, in Wasser äusserst leicht lösliches und ebenso auch in Alkohol lösliches Salz, in weissen Blättchen krystallisirend. Das *Kali aceticum liquidum* (*Liquor Terrae foliatae Tartari*) der Pharmakopöen erhält man durch Sättigung einer Auflösung von reinem kohlensauren Kali mit Essigsäure.

Liquor Terrae foliatae Tartari.

Essigsaures Natron.

Essigsaures Natron: $\left.\begin{array}{r}\text{Є}_2\text{H}_3\Theta'\\ \text{Na}\end{array}\right\}\Theta$. Farblose, durchsichtige, an trockener Luft verwitternde, kühlendsalzig schmeckende, in Wasser und Weingeist lösliche, prismatische Krystalle. Krystallisirt enthält es 3 Mol. Krystallwasser.

Findet in der Medicin unter dem Namen *Natrum aceticum* oder *Terra foliata Tartari crystallisata* Anwendung. Man erhält es durch Sättigen von kohlensaurem Natron mit Essigsäure und Abdampfen zur Krystallisation. In ähnlicher Weise das Kalisalz.

Terra foliata Tartari crystallisata

Essigsaures Ammonium.

Essigsaures Ammonium, $\left.\begin{array}{c}\text{Ɛ}_2 H_3 \Theta' \\ N H_4\end{array}\right\}\Theta$, stellt eine weisse, krystallinische, leicht lösliche Masse dar, von unangenehm salzigem Geschmack. Seine Lösung verliert beim Abdampfen Ammoniak und ein Theil des Salzes verflüchtigt sich unzersetzt mit den Wasserdämpfen. Wird erhalten durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in Eisessig. Seine wässerige Lösung verwandelt sich nach längerer Zeit in eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak.

Spiritus Mindereri.

Der *Liquor Ammonii acetici* und der *Spiritus Mindereri* der Pharmacie sind ebenfalls Lösungen dieses Salzes, letzterer eine sehr verdünnte, durch Neutralisation von Essigsäure mit Ammoniakflüssigkeit erhalten; sie werden als schweisstreibendes Arzneimittel angewendet.

Essigsaures Eisenoxyd.

Essigsaures Eisenoxyd ist noch nicht im reinen Zustande dargestellt. Beim Auflösen von metallischem Eisen in concentrirter Essigsäure entsteht essigsaures Eisenoxydul, welches durch Sauerstoffaufnahme an der Luft rasch in Oxydsalz übergeht. Auch durch Auflösen von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat in Essigsäure erhält man eine Lösung des essigsauren Eisenoxyds von dunkelrother Farbe, die beim Kochen alles Eisenoxyd fallen lässt. Das *Ferrum aceticum liquidum* der Pharmacopöen ist eine solche Lösung; eine Mischung von 9 Thln. einer Auflösung von Eisenoxyd in concentrirtem Essig, 2 Thln. Alkohol und 1 Thl. Essigäther dagegen ist die *Tinctura ferri acetici aetherea Klaprothi*, ein ebenfalls als Arzneimittel angewendetes Präparat.

Tinctura ferri acetici aetherea.

Neutrales essigsaures Bleioxyd.

Neutrales essigsaures Bleioxyd (Bleizucker): $\left.\begin{array}{c}\text{Ɛ}_2 H_3 \Theta' \\ Pb'' \\ \text{Ɛ}_2 H_3 \Theta'\end{array}\right\}\begin{array}{c}\Theta \\ \\ \Theta\end{array} + 3\,H_2\Theta.$

Dieses Salz, welches eine ausgedehnte Anwendung findet und im gewöhnlichen Leben Bleizucker genannt wird, wird im Grossen fabrikmässig durch Auflösen von Bleiglätte in destillirtem Essig und Abdampfen zur Krystallisation dargestellt. Es bildet grosse, wasserhelle, an der Luft aber bald verwitternde, vierseitige Prismen, hat einen anfangs süssen, später widrig metallischen Geschmack, ist in Wasser und Weingeist löslich und verliert beim Erhitzen über 100° C. sein Krystallwasser. Bei stärkerer Hitze liefert es Aceton und es bleibt ein basisches Salz zurück. Es ist sehr giftig, und wurde früher Weinen zugesetzt, um sie zu süssen, daher die nachtheiligen Wirkungen des Genusses solcher Weine. In der Medicin findet es als Arzneimittel Anwendung. Ausserdem dient es zur Bereitung gewisser Farben sowie zu anderen technischen Zwecken mehr.

Basisch-essigsaures Bleioxyd.

Zweifach basisch-essigsaures Blei, $\left.\begin{array}{c}\text{Ɛ}_2 H_3 \Theta' \\ Pb'' \\ \text{Ɛ}_2 H_3 \Theta'\end{array}\right\}\begin{array}{c}\Theta \\ \\ \Theta\end{array} + Pb\,\Theta$, auch drittel-essigsaures Bleioxyd genannt, entsteht beim Kochen einer Bleizuckerlösung mit Bleioxyd; beim Vermischen der Lösung mit Weingeist scheiden sich feine durchsichtige Nadeln des Salzes aus. Die stark alkalische wässerige Lösung dieses Salzes führt den Namen Bleiessig und wird zur Darstellung von kohlensaurem Bleioxyd, in der Medicin als äusseres Heilmittel angewendet. Die verschiedenen Pharmacopöen enthalten verschiedene Vorschriften zur Bereitung des Bleiessigs (*Plumbum subaceticum liquidum*, *Acetum Plumbi*). — Eine verdünnte Auflösung von Bleiessig mit etwas Weingeist versetzt; führt den Namen *Aqua Goulardi*, Goulard'sches Wundwasser; sie findet als äusserliches Heilmittel Anwendung. Die milchige Trübung, welche dasselbe zeigt, rührt von einer partiellen Zersetzung des Salzes her.

Aqua Goulardi.

Es giebt noch mehrere basisch-essigsaure Salze des Bleies.

Neutrales essigsaures Kupferoxyd.

Neutrales essigsaures Kupferoxyd: $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta'\\ \Theta u''\\ \Theta_2H_3\Theta'\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\ \\ \Theta\end{matrix} + H_2\Theta$. Dieses Salz bildet sehr schöne, glänzende, dunkelgrüne, rhombische Säulen, die in Wasser mit blaugrüner Farbe löslich sind. Man erhält dieses Salz, welches in der Praxis sonderbarer Weise den Namen destillirter Grünspan führt (*Aerugo crystallisata*), durch Auflösen von Kupferoxyd, oder basisch-essigsaurem Kupferoxyd in Essigsäure und Abdampfen zur Krystallisation. Es wird als Malerfarbe und zur Darstellung des Schweinfurtergrüns benutzt.

Basisch-essigsaures Kupferoxyd. Grünspan.

Basisch-essigsaures Kupferoxyd enthält der Grünspan des Handels. Man unterscheidet grünen und blauen Grünspan; der grüne enthält vorzugsweise halbbasisches, $2(\Theta_2H_3\Theta)\,\Theta u\Theta_2 + \Theta u_2H_2\Theta_2$, der blaue einfach-basisches Salz, $2(2\,\Theta_2H_3\Theta)\,\Theta u\Theta_2 + \Theta u_2H_2\Theta_2$. Beide finden als Malerfarbe zur Darstellung des Schweinfurtergrüns und anderer Kupferfarben Anwendung und sind sehr giftig. Auch in der Färberei und zum Zeugdruck finden sie Anwendung.

Der Grünspan wird im Grossen bereitet, indem Kupferplatten unter Luftzutritt mit Essigsäure, oder sauren Weintrestern in Berührung gebracht werden. Das Kupfer oxydirt sich und das Oxyd verbindet sich mit der Essigsäure zu Grünspan, der die Platten allmählich in Gestalt einer dicken Kruste überzieht, die man von Zeit zu Zeit abklopft.

Es ist übrigens herzorzuheben, dass man unter Grünspan auch wohl den Kupferrost, d. h. basisch-kohlensaures Kupfer versteht (vergl. Bd. I. 3. Aufl. Seite 610).

Das essigsaure Kupferoxyd hat Neigung, Doppelsalze zu bilden. Ein praktisch wichtiges Doppelsalz ist:

Arsenig-essigsaures Kupferoxyd. Schweinfurter Grün. Ist sehr giftig und wirkt auch als Wand- und Tapetenanstrich nachtheilig auf die Gesundheit.

Arsenig-essigsaures Kupferoxyd: die unter dem Namen Schweinfurter-Grün bekannte schön hellgrüne Malerfarbe. Man erhält selbe, indem man in eine kochende wässerige Lösung von arseniger Säure einen dünnflüssigen Brei von Grünspan und Wasser schüttet, einige Zeit kocht und etwas Essig zufügt. Die Farbe ist höchst giftig und hat schon häufig zu Vergiftungen gedient. Auch als Anstrich auf Wänden, Tapeten, Fensterrouleaux u. s. w. wirkt sie leicht nachtheilig auf die Gesundheit und muss deshalb vermieden werden. Das Nachtheilige ist hier der sich stets ablösende feine Staub.

Das Schweinfurter-Grün wird fabrikmässig dargestellt und enthält so, wie es in den Handel kommt, gewöhnlich noch freie arsenige Säure, ausserdem etwas Gyps, Schwerspath oder Kreide beigemengt.

Essigsaures Silber.

Essigsaures Silber, $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta'\\ Ag\end{matrix}\right\}\Theta$, glänzende Nadeln, in kochendem Wasser löslich. Man erhält das essigsaure Silberoxyd durch Vermischen der Lösung von essigsaurem Natron und salpetersaurem Silberoxyd.

Das Radical Acetyl enthaltende Derivate der Essigsäure.

Uebertragung des Acetyls in die Moleküle der einatomigen Alkohole.

Zusammengesetzte Aether der Essigsäure.

Zusammengesetzte Aether der Essigsäure. Sie sind essigsaure Salze, in welchen die Metalle durch Alkoholradicale substituirt sind, oder was dasselbe ist, Alkohole, in welchen der typische Wasserstoff durch Acetyl ersetzt ist.

Die interessanteren sind nachstehende:

Essigsaures Methyl: $\left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ CH_3' \end{matrix}\right\} O$. Dieser Aether entsteht bei der Destillation eines Gemisches von Methylalkohol, essigsaurem Kali und Schwefelsäure:

Essigsaures Methyl.

$$\underset{\text{Methylalkohol}}{\left.\begin{matrix} CH_3' \\ H \end{matrix}\right\} O} + \underset{\text{Essigsäure}}{\left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ H \end{matrix}\right\} O} = \underset{\text{Essigsaures Methyl}}{\left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ CH_3' \end{matrix}\right\} O} + \underset{\text{Wasser}}{\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O}$$

Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit von 0,919 specif. Gewicht und 58° C. Siedepunkt. Löst sich in Wasser, Alkohol, Aether und Holzgeist.

Kommt im rohen Holzgeist vor.

Essigsaures Aethyl. Essigäther. *Aether aceticus,* $\left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ C_2H_5' \end{matrix}\right\} O$, wird in analoger Weise bei der Destillation eines Gemisches von essigsaurem Natron, Aethylalkohol und Schwefelsäure erhalten:

Essigsaures Aethyl (Essigäther).

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{\left.\begin{matrix} C_2H_5' \\ H \end{matrix}\right\} O} + \underset{\text{Essigsäure}}{\left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ H \end{matrix}\right\} O} = \underset{\text{Essigsaures Aethyl}}{\left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ C_2H_5' \end{matrix}\right\} O} + \underset{\text{Wasser}}{\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O}$$

Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von 0,89 specif. Gewicht und 74° C. Siedepunkt. Besitzt einen sehr lieblichen erfrischenden Geruch und schmeckt brennend. Der Essigäther ist brennbar, wenn rein, vollkommen neutral und mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether. Wenn er wasser- oder weingeisthaltig ist, wird er allmählich sauer. Er findet in der Medicin Anwendung.

Man erhält den Essigäther, indem man 10 Thle. krystallisirtes essigsaures Natron mit einem Gemisch von 15 Thln. Schwefelsäurehydrat und 6 Thln. Weingeist von 80 Proc. der Destillation unterwirft und das Destillat durch Schütteln mit Kalkmilch von mit übergegangener freier Säure und, durch wiederholte Rectification über Chlorcalcium im Wasserbade, von Wasser befreit. Auch durch Destillation von essigsaurem Bleioxyd, Weingeist und Schwefelsäure wird er erhalten.

Darstellung.

Der *Spiritus acetico-aethereus* oder *Liquor anodynus vegetabilis* der Pharmacopöen ist ein Gemisch von 1 Thl. Essigäther und 3 Thln. *Spiritus vini rectificatissimus.*

Spiritus acetico-aethereus.

Durch die aufeinander folgende Einwirkung von Natrium und den Jodüren der Alkoholradicale (Methyl, Aethyl, Amyl, Isopropyl) hat man höchst merkwürdige Verbindungen dargestellt, welche für die theoretischen Anschauungen von grosser Wichtigkeit geworden sind.

Derivate des Essigäthers durch die Einwirkung von Natrium und den Jodüren der Alkoholradicale.

Diese Verbindungen ergeben nämlich, dass auch der Wasserstoff des Acetyls selbst durch Natrium substituirt werden kann, behandelt man aber diese ziemlich unbeständigen Verbindungen mit Aethyljodür oder den Jodüren anderer Alkoholradicale, so tritt das Natrium wieder als Jodnatrium aus und das Aethyl oder ein anderes Alkoholradical an seine Stelle. So erhält man aus dem Essigäther die Aethyläther kohlenstoffreicherer Säuren, z. B.:

$$2\left\{\begin{matrix}CH_3\\ COOC_2H_5\end{matrix}\right. + 2\,Na = 2\left\{\begin{matrix}CH_2Na\\ COOC_2H_5\end{matrix}\right. + 2\,H$$

2 Mol. Essigäther — 2 Mol. Natriumessigäther

$$\left\{\begin{matrix}CH_2Na\\ COOC_2H_5\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ J\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}CH_2C_2H_5\\ COOC_2H_5\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}Na\\ J\end{matrix}\right\}$$

Natriumessigäther — Jodäthyl — Aethylessigsäureäther — Jodnatrium

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\ COOC_2H_5\end{matrix}\right. + 2\,Na = \left\{\begin{matrix}CHNa_2\\ COOC_2H_5\end{matrix}\right. + 2\,H$$

1 Mol. Essigäther — Dinatriumessigäther

$$\left\{\begin{matrix}CHNa_2\\ COOCH_5\end{matrix}\right. + 2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\ J\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}CH(C_2H_5)_2\\ COOC_2H_5\end{matrix}\right. + 2\left.\begin{matrix}Na\\ J\end{matrix}\right\}$$

Dinatriumessigäther — 2 Mol. Jodäthyl — Diäthylessigsäureäther

Aethylessigsäureäther ist aber identisch mit buttersaurem Aethyl, Diäthylessigsäureäther ist isocapronsaures Aethyl.

In ganz analoger Weise erhält man aus Natriumessigäther und Jodmethyl Methylessigsäureäther, welcher identisch mit propionsaurem Aethyl und aus Natriumessigäther und Jodamyl Amylessigsäureäther, der identisch mit önanthylsaurem Aethyl ist. In gleicher Weise erhält man einen Dimethyl- und Trimethylessigsäureäther, welche die Isobuttersäure und Isovaleriansäure enthalten und bei der Einwirkung von Isopropyljodür auf Natriumessigäther Isopropylessigsäureäther, welcher den Aether einer zweiten isomeren Modification der Valeriansäure, eine zweite Isovaleriansäure, enthält.

Neben diesen interessanten Producten der Einwirkung des Natriums und der Jodüre der Alkoholradicale auf essigsaures Aethyl, bilden sich aber auch solche, welche sich von einer Verdopplung des Moleküls des essigsauren Aethyls ableiten. Sie werden als Carboketonsäure-Aether bezeichnet, weil die darin enthaltenen Säuren leicht in Kohlensäure und Ketone zerfallen. Um ein Beispiel zu wählen: 2 Mol. Essigäther und Natrium geben Dinatrocarboketonsäureäther, Aethylalkohol und Wasserstoff:

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\ COOC_2H_5\\ \hline CH_3\\ COOC_2H_5\end{matrix}\right. + 2\,Na = \left\{\begin{matrix}CH_2Na\\ CO\\ CHNa\\ COOC_2H_5\end{matrix}\right. + \left\{\begin{matrix}C_2H_5\\ OH\end{matrix}\right. + 2\,H$$

2 Mol. Essigäther — Dinatrocarboketonsäureäther — Alkohol

$$\left\{\begin{matrix}CH_2Na\\ CO\\ CHNa\\ COOC_2H_5\end{matrix}\right. + 2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\ J\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}CH_2C_2H_5\\ CO\\ CHC_2H_5\\ COOC_2H_5\end{matrix}\right. + 2\left.\begin{matrix}Na\\ J\end{matrix}\right\}$$

Dinatrocarboketonsäureäther — 2 Mol. Aethyljodür — Diäthylcarboketonsäureäther — 2 Mol. Jodnatrium

Diäthylcarboketonsäureäther aber zerfällt sehr leicht mit alkoholischer Kalilösung behandelt, in Diäthylketon, Kohlensäure und Alkohol:

$$\left\{\begin{matrix} CH_2C_2H_5 \\ CO \\ CHC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}\right. + H_2O = \left\{\begin{matrix} CH_2C_2H_5 \\ CO \\ CH_2C_2H_5 \end{matrix}\right. + \left\{\begin{matrix} C_2H_5 \\ OH \end{matrix}\right. + CO_2$$

Diäthylcarbokctonsäureäther — Diäthylketon — Alkohol — Kohlensäure

Die Producte der letzteren Classe haben höhere Siedepunkte wie jene der ersten und können dadurch von letzteren getrennt werden.

Essigsaures Amyl: $\left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ C_5H_{11}' \end{matrix}\right\}O$. Die Bildung dieses zusammengesetzten Aethers ist jener der übrigen analog: Essigsaures Amyl.

$$\left.\begin{matrix} C_5H_{11}' \\ H \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ H \end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ C_5H_{11}' \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O$$

Amylalkohol — Essigsäure — Essigsaures Amyl — Wasser

Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von 0,857 specif. Gewicht und 133° C. Siedepunkt. Besitzt einen starken ätherischen Geruch nach Birnen, der besonders beim Verdünnen mit Alkohol hervortritt. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Eine alkoholische Lösung desselben kommt unter dem Namen Birnöl in den Handel und wird in der Parfümerie angewendet.

Wird dargestellt durch Destillation von essigsaurem Kali, Amylalkohol und Schwefelsäure.

Die alkoholische Auflösung des Essigsäure-Amyläthers, welche das angenehme Aroma der Jargonelle-Birne zeigt, findet in der Parfümerie und zur Aromatisirung von Gerstenzucker (*pear-drops*), namentlich in England, unter dem Namen Birnöl oder *pear-oil*, ausgedehnte Anwendung.

Auch Essigsäure-Propyl-, Butyl-, Caproyl-, (Hexyl-), Heptyl- und Cetyläther — sind dargestellt.

An die zusammengesetzten Aether der Essigsäure schliessen wir als zu ihr in zweitnächster genetischer Beziehung stehend, das intermediäre Oxydationsproduct des Aethylalkohols, den Aldehyd, an, der als das Hydrür des Acetyls betrachtet werden kann.

Aldehyd. Acetylhydrür.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ H \end{matrix}\right\} \qquad \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ COH \end{matrix}\right.$$

Typenformel. — Structurformel.

Der Aldehyd ist der Hauptrepräsentant einer Classe von Verbindungen, deren allgemeine Charaktere und Merkmale bereits Seite 87 auseinandergesetzt wurden. Sie stehen zu den Alkoholen und den Säuren, die wir in diesem Abschnitte abhandeln, in nächster Beziehung, indem sie durch Oxydationsmittel aus den Alkoholen durch Verlust von 2 At. H der letzteren entstehen, durch Aufnahme von 1 At. O sehr leicht in die entsprechenden Säuren übergehen und umgekehrt unter Aufnahme von 2 At. H wieder in die Alkohole zurückverwandelt werden können. Aldehyd.

Eigenschaften. Der Aldehyd ist eine dünne wasserhelle Flüssigkeit von erstickendem, Glottiskrampf verursachenden Geruch. Er siedet bei 21,8° C., hat ein specifisches Gewicht von 0,801, mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen und verflüchtigt sich sehr rasch. An der Luft zieht er begierig Sauerstoff an und verwandelt sich dadurch in Essigsäure: $C_2H_4O + O = C_2H_4O_2$. Er ist brennbar und ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Erwärmt man seine wässerige Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd und etwas Ammoniak, so überzieht sich die Wand des Gefässes mit einem glänzenden Silberspiegel, indem der Aldehyd dem Silberoxyd den Sauerstoff entzieht. Diese Reaction theilt das Acetylhydrür mit den meisten übrigen Aldehyden. Kalihydrat verwandelt ihn in einen braunen harzartigen Körper: das sogenannte Aldehydharz. Durch Natriumamalgam geht er in wässeriger Lösung in Alkohol über: $C_2H_4O + 2H = C_2H_6O$.

Durch verschiedene Einwirkungen: kleine Quantitäten beigemischter Schwefelsäure, Sättigen mit schwefliger Säure, Erhitzen mit Jodäthyl u. s. w. verwandelt er sich in mehrere polymere Modificationen (Paraldehyd, Metaldehyd, Elaldehyd).

Chlor, Brom, Schwefelwasserstoff zersetzen den Aldehyd, Salpetersäure verwandelt ihn in Essigsäure.

Mit Ammoniak und mit sauren schwefligsauren Alkalien verbindet er sich zu sehr interessanten krystallisirbaren Verbindungen, die sogleich näher besprochen werden sollen.

Bildung. Der Aldehyd bildet sich aus Alkohol in oben erörterter Weise durch Oxydation, er wird aber ausserdem durch Behandlung vieler anderer organischer Stoffe mit Oxydationsmitteln erzeugt, so aus Zucker, Milchsäure und Albuminaten. Auch durch blosses Erhitzen liefern mehrere organische Stoffe Aldehyd. Alkohol und Aether durch glühende Röhren geleitet geben Aldehyd, ebenso Milchsäure und milchsaure Salze beim Erhitzen und durch Elektrolyse, endlich erhält man ihn auch durch trockene Destillation eines Gemenges von essigsaurem und ameisensaurem Kalk.

Darstellung. Eine zweckmässige Methode seiner Darstellung ist folgende: 150 Thle. saures chromsaures Kali in erbsengrossen Stückchen werden in einer von Kältemischung umgebenen Retorte allmählich mit einem gleichfalls stark erkälteten Gemisch von 200 Thln. Schwefelsäure, 600 Thln. Wasser und 150 Thln. Weingeist vermischt, und die Retorte mit einem Liebig'schen Kühler und mit einer tubulirten Vorlage verbunden, die ihrerseits mit zwei Kölbchen durch Schenkelröhren in Verbindung steht. Man entfernt hierauf die Kältemischung, worauf von selbst die Destillation erfolgt, die man zuletzt durch gelindes Erwärmen unterstützt. Nach beendigter Destillation wird die Vorlage in heisses Wasser gestellt, wobei der Aldehyd in die Kölbchen überdestillirt. Der Inhalt derselben wird mit Aether vermischt und trockenes Ammoniakgas bis zur Sättigung eingeleitet. Es bildet sich Aldehydammoniak: C_2H_4O, NH_3 welches sich in Krystallen abscheidet. Wird diese Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure aus dem Wasserbade destillirt, so geht Aldehyd über, der durch nochmalige Rectification über Chlorcalcium entwässert wird.

Aldehyd-Ammoniak.

Aldehyd-Ammoniak: C_2H_4O, NH_3. Farblose, glänzende, durchsichtige, rhomboëdrische Krystalle von specifischem, empyreumatischem Geruch, zwischen 70° bis 80° C. schmelzend und bei 100° C. destillirend. Lösen sich leicht in Wasser zu einer alkalisch reagirenden Lösung, weniger leicht in Alkohol, kaum in Aether. An der Luft bräunen sich die Krystalle und zersetzen sich. Ihre Lösung zersetzt in der Wärme salpetersaures Silberoxyd unter Reduction des Silbers. Säuren machen daraus Aldehyd frei.

Schwefligsaures Aldehyd-Ammoniak.

Leitet man in die alkoholische Lösung schweflige Säure, so bildet sich saures schwefligsaures Aldehyd-Ammoniak: $C_2H_4O, NH_3 . SO_2$. Das schwefligsaure Aldehydammoniak bildet kleine, in Wasser leicht lösliche Nadeln und entwickelt mit stärkeren Säuren schweflige Säure, mit Kalk erhitzt Dimethylamin. Das schwefligsaure Aldehydammoniak ist isomer mit Taurin.

Umsetzungsproducte des Aldehyds und Aldehyd-Ammoniaks.

Das Aldehyd-Ammoniak liefert bei der Einwirkung verschiedener Agentien mehrere interessante Producte.

Behandelt man Aldehyd-Ammoniak mit Schwefelwasserstoff, so erhält man

Thialdin: $C_6H_{13}NS_2$.

Die Einwirkung lässt sich in folgender Formelgleichung ausdrücken:

$$3(C_2H_4O, NH_3) + 3\,H_2S = C_6H_{13}NS_2 + (NH_4)_2S + 3\,H_2O$$

Thialdin.

Das Thialdin: farblose, glänzende, bei 42° C. schmelzende Krystalle von unangenehmem Geruch, ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich; es ist eine organische Base und verbindet sich mit Säuren zu krystallisirbaren Salzen. Mit salpetersaurem Silberoxyd erwärmt, zerfällt es in Aldehyd und Ammoniak unter Abscheidung von Schwefelsilber.

Carbothialdin.

Durch Einwirkung von Selenwasserstoff auf Aldehyd-Ammoniak erhält man ein dem Thialdin in allen Beziehungen analoges Selenaldin; durch Behandlung des Aldehyd-Ammoniaks endlich mit Kohlensulfid das Carbothialdin: $C_5H_{10}N_2S_2$, ebenfalls eine krystallisirte Verbindung von schwach basischem Charakter.

Hydrocyanaldin.

Lässt man endlich Cyanwasserstoff auf Aldehyd-Ammoniak bei Gegenwart von Salzsäure einwirken, so erhält man je nach dem Modus der Einwirkung zwei Körper, nämlich entweder Alanin, von dem weiter unten die Rede sein wird, oder Hydrocyanaldin: $C_9H_{12}N_4$, farblose, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Nadeln, die beim Erhitzen mit Säuren Blausäure, mit Alkalien Ammoniak entwickeln.

Bei der Behandlung mit Chlorgas geht der Aldehyd in Acetylchlorid, C_2H_3OCl, bei der Einwirkung von Phosphorchlorid in Aethylidenchlorid, $C_2H_4Cl_2$, bei der Einwirkung von Carbonylchlorid in Chloraceten, C_2H_3Cl, über.

Der Aldehyd vereinigt sich direct mit Acetylchlorid und mit Essigsäure-Anhydrid zu den Verbindungen $C_2H_4O . C_2H_3OCl$ und $C_2H_4O . C_4H_6O_3$. Ueber die Constitution dieser sonderbaren Verbindungen fehlen sichere Anhaltspunkte, wie denn überhaupt der Aldehyd in seinem chemischen Verhalten noch vieles Räthselhafte und den gewöhnlichen Anschauungen scheinbar Widersprechendes darbietet.

Bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Aldehyd bildet sich ein Körper, der mit Wasser zusammengebracht in Aethylhydrür und

Digitized by Google

Acetal.

Acetal, $Є_6 H_{14} Θ_2$, zerfällt. Diese Verbindung ist ein farbloses, ätherisch riechendes Liquidum von 0,82 specif. Gew. und bei 105° C. siedend. In Wasser ist es wenig löslich, leicht aber in Alkohol und Aether. In Berührung mit Platinmohr und Luft geht es in Aldehyd über: $Є_6 H_{14} Θ_2 - 2H + Θ = 3(Є_2 H_4 Θ)$. Beim Erhitzen mit Essigsäure auf 200° C. verwandelt es sich in Essigäther und Aldehyd: $Є_6 H_{14} Θ_2 + 2(Є_2 H_4 Θ_2) = 2(Є_4 H_8 Θ_2) + Є_2 H_4 Θ + H_2 Θ$.

Acetal bildet sich auch durch Oxydation des Weingeistes im Sauerstoffgase unter Mitwirkung von Platinmohr, als Nebenproduct bei der Oxydation des Weingeistes durch chromsaures Kali oder Braunstein und Schwefelsäure, bei der Einwirkung des Chlorwasserstoffgases auf Aldehyd und Behandlung des gechlorten Productes mit Natriumäthylat und endlich bei dem Erwärmen eines Gemisches von Aldehyd und Alkohol in zugeschmolzenen Röhren.

Uebertragung des Acetyls in das Molekül des Chlor- und Bromwasserstoffs.

Acetylchlorür. Chloracetyl: $Є_2 H_3 Θ Cl$ oder $\left.\begin{matrix} Є_2 H_3 Θ' \\ Cl \end{matrix}\right\}$.

Acetyl-chlorür

Lässt man Phosphorchlorid auf Essigsäure einwirken, so entstehen Chloracetyl und Phosphoroxychlorid nach der Formelgleichung

$$\underset{\text{Phosphorchlorid}}{PCl_5} + \underset{\text{Essigsäure}}{Є_2 H_4 Θ_2} = \underset{\text{Phosphoroxychlorid}}{PCl_3 Θ} + HCl + \underset{\text{Acetylchlorür}}{Є_2 H_3 Θ Cl}$$

Farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von 1,125 specif. Gew. und 55° C. Siedepunkt. Raucht schwach an der Luft, riecht erstickend, reizt zum Husten und Thränen, sinkt im Wasser unter, setzt sich aber damit bald in Essigsäure und Salzsäure um.

Besser stellt man es durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf essigsaures Natron dar:

$$3(Є_2 H_3 Na Θ_2) + PCl_3 Θ = \underset{\text{Acetylchlorür}}{Є_2 H_3 Θ Cl} + \underset{\text{Essigsäureanhydrid}}{Є_4 H_6 Θ_3} + 2 NaCl + NaPΘ_3$$

Es wird bei dieser Reaction gleichzeitig Essigsäureanhydrid gebildet und es bleibt Chlornatrium und metaphosphorsaures Natron im Rückstande.

Acetylbromür.

Auch ein **Acetylbromür,** $\left.\begin{matrix} Є_2 H_3 Θ' \\ Br \end{matrix}\right\}$, ist dargestellt. Es verhält sich dem Chlorür analog.

Uebertragung des Acetyls in das Molekül der Essigsäure.

Essigsäureanhydrid: $\left.\begin{matrix} Є_2 H_3 Θ' \\ Є_2 H_3 Θ' \end{matrix}\right\} Θ$.

Lässt man Acetylchlorür auf essigsaures Natrium einwirken, so scheidet sich Chlornatrium aus und es entsteht Essigsäureanhydrid nach der Formelgleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta' \\ Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta' \\ Na\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta' \\ C_2H_3\Theta'\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}Na \\ Cl\end{matrix}\right\}$$

Acetylchlorür Essigsaures Natrium Essigsäureanhydrid

Essigsäure-anhydrid.

Wasserhelle Flüssigkeit von 1,073 specif. Gew. und 137,5° C. Siedepunkt. Riecht der Essigsäure ähnlich, aber mischt sich nicht mit Wasser, wird jedoch dadurch allmählich in Essigsäure verwandelt. Verbindet sich nicht mit Basen, ist daher ebenso wenig, wie die anorganischen Anhydride, eine Säure. Mit Ammoniak behandelt, liefert es Acetamid.

Auch durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf essigsaures Natron, so wie bei der Einwirkung von Acetylchlorür auf wasserfreien Baryt in zugeschmolzenen Glasröhren erhält man Essigsäureanhydrid.

Intermediäres Kiesel-, Essigsäure-anhydrid.

Durch Einwirkung von Siliciumchlorid auf Essigsäure, oder auf Essigsäureanhydrid wurde in neuester Zeit ein Körper dargestellt, den man als ein intermediäres Anhydrid von Kieselsäure und Essigsäure betrachten kann. Seine Formel ist $Si\Theta_4(C_2H_3\Theta)_4$ und seine Bildung erfolgt nach der Umsetzungsgleichung:

$$SiCl_4 + 4(C_2H_4\Theta_2) + Si\Theta_4(C_2H_3\Theta)_4 + 4\,HCl$$

Weisse krystallinische Masse, welche an der Luft sehr rasch Wasser anzieht; mit demselben vermischt zersetzt es sich unter starker Wärmeentwickelung in gallertige Kieselsäure und Essigsäure. Bei gewöhnlichem Luftdruck zersetzt sich dieses Anhydrid zwischen 160 und 170°, im luftverdünnten Raume destillirt es unzersetzt als eine bei 110° schmelzende Masse. Alkohol zersetzt es in Essigäther und gallertige Kieselsäure, in Aether löst es sich in der Wärme und krystallisirt aus der Lösung beim Erkalten. Ammoniak verwandelt es in Acetamid und Kieselsäure.

Uebertragung des Acetyls in das Molekül des Wasserstoffsuperoxydes.

Acetylsuperoxyd: $(C_2H_3\Theta)_2\Theta_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta' \\ C_2H_3\Theta'\end{matrix}\right\}\Theta\,.\,\Theta$,

eine dem Wasserstoffsuperoxyde analoge Verbindung, welche man als $H_2\Theta$ auffassen kann, in welchem der Wasserstoff durch Acetyl ersetzt ist. In der That erhält man diesen Körper durch Behandlung von Acetylchlorür mit Baryumsuperoxyd nach der Formelgleichung:

$$Ba\Theta_2 + 2(C_2H_3\Theta Cl) = BaCl_2 + (C_2H_3\Theta)_2\Theta_2$$

Baryumsuperoxyd 2 Mol. Chloracetyl Chlorbaryum Acetylsuperoxyd

Zähe Flüssigkeit von stechendem Geschmack, beim Erwärmen unter Zertrümmerung der Gefässe explodirend. Sie wirkt als energisches Oxydationsmittel und verhält sich überhaupt den Hyperoxyden der Metalle vielfach analog. Mit Barytwasser zerfällt sie in Baryumsuperoxyd und essigsauren Baryt.

Uebertragung des Acetyls in das Molekül des Wasserstoffsulfids und Wasserstoffsupersulfids. Sulfoderivate des Acetyls.

Thiacetsäure: $C_2H_4\Theta S$ oder $\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta' \\ H\end{matrix}\right\}S.$

Thiacetsäure.

Man erhält diese Säure bei der Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Essigsäure als eine farblose, bei etwa 93° C. siedende Flüssigkeit von eigenthümlichem, gleichzeitig an Schwefelwasserstoff und Essigsäure erinnerndem Geruch. Giebt mit Metallen Salze, von welchen das Bleisalz in Wasser und Alkohol löslich ist. Von Salpetersäure wird die Thiacetsäure unter Explosion zersetzt.

Auch das Thiacetsäureanhydrid, $\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta' \\ C_2H_3\Theta'\end{matrix}\right\}S$,

und Thiacetsäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta' \\ C_2H_5'\end{matrix}\right\}S$,

sind dargestellt.

Acetylpersulfid: $(C_2H_3\Theta)_2S_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta' \\ C_2H_3\Theta'\end{matrix}\right\}S\,.\,S,$

Acetylpersulfid.

bildet sich bei der Einwirkung von Jod auf thiacetsaure Salze, wenn M ein einwerthiges Metall bedeutet nach der Gleichung:

$$2\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta' \\ M\end{matrix}\right\}S + 2\,J = \left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta' \\ C_2H_3\Theta'\end{matrix}\right\}S_2 + 2\,MJ$$

Wohl ausgebildete, farblose, etwas hepatisch riechende Krystalle, bei + 20° C. schmelzend, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Mit Wasser erhitzt, zersetzt es sich in Schwefel und Thiacetsäure. Auch beim Erhitzen für sich zersetzt es sich unter Bildung von Thiacetsäure. Salpetersäure verwandelt es in Essigsäure und Schwefelsäure.

Sulfaldehyd. C_2H_4S oder $\left.\begin{matrix}C_2H_3S' \\ H\end{matrix}\right\}.$

Sulfaldehyd

Diese noch wenig studirte Verbindung erhält man durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Aldehyd. Sie kann nach obiger Formel betrachtet werden als Aldehyd, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist.

Sie stellt weisse, lauchartig riechende, in Alkohol und Aether lösliche Nadeln dar, die sehr flüchtig sindund bei 45° C. zu sublimiren anfangen. Mit salpetersaurem Silberoxyd geht das Sulfaldehyd eine Verbindung ein, die krystallisirbar ist.

Uebertragung des Acetyls in das Molekül des Ammoniaks.

Acetamid: $\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta' \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N$ oder $\left\{\begin{matrix}CH_3 \\ C\Theta NH_2\end{matrix}\right.$

So wie die **Alkoholradicale** den Wasserstoff im Ammoniak zu substituiren fähig sind, so lassen sich auch die **Säureradicale** in das Molekül des Ammoniaks übertragen und liefern so die als **Amide** bezeichneten Verbindungen. Acetamid.

Behandelt man Essigsäure mit Ammoniakgas unter guter Abkühlung, so bildet sich Acetamid nach folgender Formelgleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O' \\ H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C_2H_3O' \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}O$$

Essigsäure — Ammoniak — Acetamid — Wasser

Das Acetamid stellt farblose, lange Krystallnadeln dar, welche bei 79° C. schmelzen und bei 221° C. sieden. In Wasser und Alkohol ist das Acetamid sehr leicht löslich, weniger in Aether. Beim Kochen mit Säuren und Alkalien verwandelt es sich sehr rasch in Essigsäure und Ammoniak.

Das Acetamid kann sich ebensowohl mit Basen als auch mit Säuren vereinigen. Diese Verbindungen haben aber kein besonderes Interesse. Mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, geht das Acetamid in **Cyanmethyl (Acetonitril)** über: $C_2H_5ON - H_2O = C_2H_3N$.

Man erhält das Acetamid ausserdem durch Erhitzen von essigsaurem Ammoniak, wobei, was über 190° C. übergeht, schon fast reines Acetamid ist: $C_2H_3(NH_4)O_2 - H_2O = C_2H_5ON$, durch Destillation eines Gemenges gleicher Moleküle essigsauren Natrons und Salmiak: $C_2H_3NaO_2 + NH_4Cl = C_2H_5ON + H_2O + NaCl$; endlich durch Einwirkung von Ammoniak auf Essigäther (mehrere Monate). Bildung desselben.

Auch secundäre und gemischte Acetamide sind dargestellt:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O' \\ C_2H_3O' \\ H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_3O' \\ C_2H_5' \\ H'\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_3O' \\ C_2H_3O' \\ C_2H_5'\end{matrix}\right\}N$$

Diacetamid — Aethylacetamid — Aethyldiacetamid

Weitere Essigsäure-Derivate.

Aceton. Dimethylketon: $\left.\begin{matrix}C_2H_3O' \\ CH_3'\end{matrix}\right\}$ oder $\left\{\begin{matrix}CH_3 \\ CO \\ CH_3\end{matrix}\right.$

Das Aceton ist der Repräsentant der sogenannten **Ketone**, eine Gruppe organischer Verbindungen, deren allgemeiner Charakter bereits Seite 88 erörtert wurde. Aceton.

Wie obige Formel zeigt, kann es als Aldehyd betrachtet werden, in welchem der typische Wasserstoff durch Methyl vertreten ist, oder aber es enthält zwei **Methyle** mit **Carbonyl** verbunden. Seine Bildungsweisen sind sehr mannigfach. Diejenige aber, welche der aller übrigen

Digitized by Google

Ketone analog ist, ist die der trockenen Destillation essigsaurer Salze, oder wenn die Dämpfe der Essigsäure durch eine rothglühende Röhre geleitet werden. Die Bildung des Acetons erfolgt in beiden Fällen nach der Gleichung:

$$\underbrace{\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CO\Theta H \\ \hline CO\Theta H \\ CH_3 \end{matrix}\right.}_{\text{2 Mol. Essigsäure}} = \underbrace{\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ CH_3 \end{matrix}\right.}_{\text{Aceton}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}\Theta}_{\text{Wasser}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlensäure}}$$

Das Aceton enthält demnach die Methylgruppe von 2 Mol. Essigsäure und eine Carbonylgruppe aus selbem, während die andere als Kohlensäure austritt.

Eigenschaften. Das Aceton ist ein dünnflüssiges, wasserklares Liquidum von erfrischend angenehmem Geruch, 0,814 specif. Gew. und 56° C. Siedepunkt. Es mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen und ist brennbar. An der Luft und durch Einwirkung von Alkalien verdichtet es sich zu einem Harze, mit sauren schwefligsauren Alkalien vereinigt es sich zu krystallisirbaren Verbindungen und verhält sich überhaupt dem Aldehyd vielfach analog. Das Aceton ist endlich, ähnlich dem Weingeist, ein gutes Lösungsmittel für viele in Wasser unlösliche Stoffe, wie Harze, Farbstoffe u. a. m.

Mit Kalikalk geglüht, verwandelt sich das Aceton in essigsaures und ameisensaures Kali:

$$\underbrace{\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ CH_3 \end{matrix}\right.}_{\text{Aceton}} + 2\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}\Theta + H_2\Theta = \underbrace{\left.\begin{matrix} CH_3CO \\ K \end{matrix}\right\}\Theta}_{\text{Essigsaures Kalium}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} CHO \\ K \end{matrix}\right\}\Theta}_{\text{Ameisensaures Kalium}} + 6\,H$$

Bei der Elektrolyse liefert es ebenfalls Essigsäure und Ameisensäure.

Bei der Behandlung mit Natriumamalgam geht es unter Aufnahme von 2 H in Isopropylalkohol über:

$$\underbrace{\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ C\Theta \\ CH_3 \end{matrix}\right.}_{\text{Aceton}} + H_2 = \underbrace{\begin{matrix} CH_3 \\ CH\Theta H \\ CH_3 \end{matrix}}_{\text{Isopropylalkohol}}$$

Derselbe geht bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln wieder in Aceton über. Vgl. S. 175. Bei fortgesetzter Oxydation aber liefert letzteres wieder Essigsäure und Ameisensäure.

Dibromaceton. Mit Brom verbindet sich das Aceton direct zu dem leicht zersetzbaren Dibromaceton, welches mit Silberoxyd behandelt, zunächst in Propionylbromür übergeht, dann aber unter gleichzeitiger Einwirkung

von Silberoxyd und Wasser Propionsäure liefert. Ausserdem werden dabei Acrylverbindungen gebildet.

Pinakon.

Das Aceton, wie die Ketone überhaupt, zeigt grosse Neigung sich zu polymerisiren. So wird bei der Behandlung mit Wasserstoff in *statu nascendi* neben Isopropylalkohol auch das sogenannte Pinakon: $Ɵ_6H_{14}Θ_2$, erzeugt. Die Bildung dieses Körpers erfolgt indem zwei Atome Wasserstoff sich mit zwei Molekülen Keton zu Pinakon vereinigen:

$$\underset{\text{2 Mol. Aceton}}{2\,(Ɵ_3H_6Θ)} \quad + \quad H_2 \quad = \quad \underset{\text{Pinakon}}{Ɵ_6H_{14}Θ_2}$$

Das Pinakon bildet eine flüssige und eine feste Modification, ferner verschiedene Hydrate und wird durch oxydirende Agentien wieder in Aceton zurückverwandelt.

Mesityloxyd und Phoron.

Bei der Einwirkung concentrirter Säuren auf Aceton vereinigen sich ebenfalls mehrere Moleküle des letzteren unter Austritt von Wasser zu condensirten Verbindungen, welche natürlich kohlen- und wasserstoffreicher sind. Solche Verbindungen sind das sogenannte Mesityloxyd: $Ɵ_6H_{10}Θ$, und das Phoron: $Ɵ_9H_{14}Θ$.

Ausser den Eingangs erwähnten Bildungsweisen des Acetons sind noch nachstehende anzuführen:

Bildungsweisen des Acetons.

Aceton erhält man durch Oxydation des Isopropylalkohols mittelst chromsaurem Kalium und Schwefelsäure, — bei der Behandlung von Brompropylen mit essigsaurem Quecksilberoxyd und Essigsäure nach der Formelgleichung: $Ɵ_3H_5Br + Ɵ_2H_3HgΘ_2 + H_2Θ = HgBr + Ɵ_2H_4Θ_2 + Ɵ_3H_6Θ$, sodann auf synthetischem Wege:

a) bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf Chloracetyl:

$$\underset{\text{2 Mol. Acetylchlorür}}{2\left\{\begin{matrix}ƟH_3\\ƟΘ\\Cl\end{matrix}\right.} \quad + \quad \underset{\text{Methylzink}}{Zn\left\{\begin{matrix}ƟH_3\\ƟH_3\end{matrix}\right.} \quad = \quad \underset{\text{Chlorzink}}{ZnCl_2} \quad + \quad \underset{\text{2 Mol. Aceton}}{2\left\{\begin{matrix}ƟH_3\\ƟΘ\\ƟH_3\end{matrix}\right.}$$

b) wenn Natriummethyl auf Kohlenoxyd einwirkt:

$$\underset{\text{2 Mol. Natriummethyl}}{2\left\{\begin{matrix}ƟH_3\\Na\end{matrix}\right.} \quad + \quad ƟΘ \quad = \quad \underset{\text{Aceton}}{\left\{\begin{matrix}ƟH_3\\ƟΘ\\ƟH_3\end{matrix}\right.} \quad + \quad 2\,Na$$

endlich entsteht Aceton bei der Behandlung von Chloraceten, $Ɵ_2H_3Cl$, mit Natriummethylat: $Ɵ_2H_3Cl + ƟH_3NaΘ = NaCl + Ɵ_3H_6Θ$, sodann bei der trockenen Destillation des Zuckers, Holzes (es ist im rohen Holzgeist enthalten), der Weinsäure, Citronensäure und anderer stickstofffreier Stoffe mehr. Es wird auch in erheblicher Menge bei der fabrikmässigen Darstellung des Anilins als Nebenproduct gewonnen.

Von einigen Zersetzungsproducten des Acetons wird weiter unten die Rede sein.

Acetylverbindungen der phosphorigen und Phosphorsäuren.

Acetopyrophosphorige und Acetopyrophosphorsäure. Acetylverbindungen eigenthümlicher Art sind diejenigen, welche durch Einwirkung von Acetylchlorür auf phosphorige Säure erhalten werden: die

Acetopyrophosphorige Säure, $\left.\begin{matrix} P_2''' \\ (\Theta_2 H_3 O')H_3 \end{matrix}\right\}\Theta_5$, eine weisse, krystallinische Masse und die

Acetopyrophosphorsäure, $\left.\begin{matrix} P_2 \Theta_2^{VI} \\ (\Theta_2 H_3 O')H_3 \end{matrix}\right\}\Theta_5$, welche durch Oxydation der ersteren entsteht.

In beiden Verbindungen erscheint der typische Wasserstoff der Säuren durch Acetyl ersetzt.

Gechlorte und gebromte Derivate der Acetylverbindungen.

In der Essigsäure kann durch Einwirkung von Chlor der Wasserstoff des Radicals ganz oder theilweise durch Chlor substituirt werden. Man kennt

$\left.\begin{matrix} \Theta_2 H_2 Cl\Theta \\ H \end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix} \Theta_2 H Cl_2 \Theta \\ H \end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix} \Theta_2 Cl_3 \Theta \\ H \end{matrix}\right\}\Theta$
Monochlor-	Dichlor-	Trichloressigsäure

Monochlor- und Trichloressigsäure.

Monochlor- und Trichloressigsäure erhält man durch Einwirkung von Chlorgas auf Essigsäure im Lichte, beide sind krystallisirbar und krystallisiren in rhombischen Tafeln und Rhomboëdern, sind starke Säuren, wirken ätzend, sind sehr leicht löslich in Wasser und verbinden sich mit Basen zu leicht löslichen und krystallisirbaren Salzen. Dichloressigsäure dagegen entsteht, wenn man in mit Jod vermischte wässerige Essigsäure Chlorgas einleitet, während man zum Sieden erhitzt. Sie ist flüssig und von stark ätzender Beschaffenheit.

Durch Kaliumamalgam kann den gechlorten Essigsäuren das Chlor wieder entzogen werden, wobei sie wieder in gewöhnliche Essigsäure übergehen, ebenso auch durch Zink.

Mit Ammoniak setzt sich die Monochloressigsäure in Amidoessigsäure (Glycin) und Ammoniak um, und es beruht auf diesem Verhalten eine Methode der künstlichen Darstellung des Glycins (s. w. u.). Daneben bilden sich aber noch Diglycol- und Triglycolamidsäure. Von allen diesen Verbindungen wird weiter unten die Rede sein. Beim Erwärmen mit überschüssigen Alkalien verwandelt sie sich in Glycolsäure, während das Chlor als Chlormetall austritt.

Digitized by Google

Ganz ähnlich wie die gechlorten Essigsäuren verhalten sich die gebromten, nämlich Monobrom- Dibrom- Tribromessigsäure. Auch Mono- und Dijodessigsäure sind dargestellt. Sie sind beide krystallisirbar und bilden sich nicht bei der directen Einwirkung von Jod auf Essigsäure, sondern bei der Behandlung von Mono- und Dibromessigäther mit Jodkalium.

Durch die Einwirkung von Chlorgas auf absoluten Alkohol, auf Aldehyd, auf Stärke und Zucker bildet sich eine chlorhaltige Substanz, das Chloral, welche als

Trichloraldehyd, $\left.\begin{matrix} C_2Cl_3O' \\ H \end{matrix}\right\}$, betrachtet werden kann; es ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von durchdringend unangenehmem, die Nerven angreifendem Geruch und kaustischem Geschmack, 1,502 specif. Gewicht und 94° C. Siedepunkt. Macht Papier vorübergehend durchscheinend, mischt sich mit Wasser, verbindet sich aber mit wenig Wasser zu einem krystallinischen Hydrat. Beim Aufbewahren in verschlossenen Gefässen verwandelt sich das Chloral in eine unlösliche Modification, welche durch Erhitzen auf 180° C. wieder in gewöhnliches Chloral übergeht.

Chloral oder Trichloraldehyd.

Salpetersäure verwandelt das Trichloraldehyd in Trichloressigsäure, Kali in ameisensaures Kali und Chloroform.

Auch ein Tribromaldehyd ist dargestellt.

Von gechlorten Substitutionsproducten der Acetylreihe sind ferner dargestellt:

Weitere Substitutionsderivate der Acetylverbindungen.

Monochloraceton . . .	$C_3H_5Cl\,O$
Dichloraceton	$C_3H_4Cl_2O$
Trichloraceton	$C_3H_3Cl_3O$
Tetrachloraceton . . .	$C_3H_2Cl_4O$
Pentachloraceton . . .	$C_3H\,Cl_5O$
Perchloraceton	$C_3\,Cl_6O$

Nur die drei ersten Substitutionsproducte erhält man durch Einwirkung von Chlor auf Aceton, Tetrachloraceton entsteht bei der Behandlung von Methylalkohol mit Chlorgas und die letzten Glieder der Reihe erhält man bei der Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf Chinasäure, Citronensäure, Gallussäure, Catechusäure, Salicylsäure, Albumin u. a.

Weiterhin sind dargestellt:

Trichloracetylchlorür, Trichloracetamid, Trichloracetylphosphin.

Propionylverbindungen.

Radical Propionyl: C_3H_5O' oder C_2H_5CO'.

Die wichtigeren Verbindungen dieses Radicals sind nachstehende:

Propionsäure.

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5O' \\ H\end{matrix}\right\}O \qquad \left\{\begin{matrix}CH_2CH_3 \\ COOH\end{matrix}\right.$$

Typenformel. Structurformel.

Propionsäure. Die Propionsäure ist eine wasserhelle, eigenthümlich penetrant riechende, stark sauer und ätzend schmeckende Flüssigkeit, die in niederer Temperatur krystallinisch erstarrt, bei 138° bis 140° C. siedet und bei 25° C. ein specifisches Gewicht von 0,991 zeigt. Sie mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether, wird aber aus der wässerigen Lösung durch Phosphorsäure, oder Chlorcalcium als ölige Schicht abgeschieden.

Bildung. Die Propionsäure ist bis jetzt als Bestandtheil pflanzlicher oder thierischer Organismen noch nicht mit voller Sicherheit aufgefunden, sie scheint übrigens die Buttersäure bei ihrem Auftreten in thierischen Säften und Mineralwässern zu begleiten. Ihre Bildungsweisen sind sehr mannigfaltig. Sie bildet sich durch Oxydation des ihr zugehörigen Propylalkohols, bei der Oxydation der Albuminate durch Braunstein, oder durch chromsaures Kali und Schwefelsäure, bei der Gährung von Weizenkleie und Lederabfällen, bei der Oxydation der Oelsäure durch Salpetersäure neben allen übrigen Gliedern der flüchtigen Fettsäuren, bei der Oxydation und der Gährung des Glycerins unter Vermittelung von Hefe, bei der Gährung des Zuckers unter gewissen Umständen, beim Schmelzen von Angelicasäure mit Kalihydrat, bei der Behandlung von Propylaldehyd, Propionon und Metaceton mit Oxydationsmitteln, bei der Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Zucker, Gummi, Stärke und Mannit, beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Kalkhydrat, bei der Behandlung von Acrylsäure mit Natriumamalgam ($C_3H_4O_2 + 2H = C_3H_6O_2$), bei der Behandlung von Milchsäure mit Jodwasserstoffsäure $C_3H_6O_3 + 2HJ = C_3H_6O_2 + H_2O + 2J$, der Aethylmilchsäure mit Jodwasserstoffsäure, aus Glycerinsäure bei der Behandlung mit Jodphosphor, endlich auch noch auf mehrfache andere Weise, immer aber gemengt mit anderen Säuren der Reihe, welche die Propionsäure begleiten.

Darstellung. Rein erhält man sie durch Einwirkung von Kali auf Cyanäthyl, wobei dasselbe: das Nitril der Propionsäure, unter Aufnahme von 2 Molekülen Wasser in propionsaures Ammonium verwandelt wird:

$$\underset{\text{Cyanäthyl}}{C_3H_5N} + 2H_2O = \underset{\text{Propionsaures Ammonium}}{C_3H_5(NH_4)O_2}$$

während andererseits das propionsaure Ammonium durch wasserentziehende Agentien, wie Phosphorsäureanhydrid, in Propionitril oder Cyanäthyl verwandelt wird:

$$\underset{\text{Propionsaures Ammonium}}{C_3H_5(NH_4)O_2} - 2H_2O = C_3H_5N = \underset{\text{Cyanäthyl}}{CN, C_2H_5}$$

Theoretisch interessant ist die Gewinnung der Propionsäure auf synthetischem Wege, durch Einwirkung von Aethyl auf Kohlensäure. Man erhitzt zu diesem Behufe Aethylnatrium im Kohlensäuregasstrome, wobei es vollständig in propionsaures Natron verwandelt wird:

Darstellung durch Synthese, aus Kohlensäure und Aethylnatrium.

$$\underset{\text{Aethylnatrium}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5' \\ Na\end{matrix}\right\}} \quad + \quad C\Theta_2 \quad = \quad \underset{\text{Propionsaures Natron}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5C\Theta' \\ Na\end{matrix}\right\}\Theta}$$

So wie die Bildung derselben aus Natriumessigäther und Jodmethyl, wobei methylessigsaures Aethyl, d. h. propionsaures Aethyl erzeugt wird. Vgl. S. 214.

Propionsaure Salze. Dieselben sind krystallisirbar und in Wasser meist leicht löslich, nur das Silbersalz ist darin schwer löslich. Die Alkalisalze fühlen sich fettig an. Sie werden durch Neutralisation der freien Säure mit dem betreffenden Metalloxyde, oder seinem kohlensauren Salze dargestellt.

Propionsaure Salze.

Der propionsaure Baryt krystallisirt in rhombischen Säulen mit 1 Mol. Krystallwasser und ist in Wasser löslich.

Das propionsaure Silber, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\Theta' \\ Ag'\end{matrix}\right\}\Theta$, bildet kleine Nadeln, die beim Erhitzen theilweise unter Bräunung reducirt werden.

Zusammengesetzte Aether der Propionsäure.

Propionsaures Aethyl, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\Theta' \\ C_2H_5'\end{matrix}\right\}\Theta$, ölartiges, auf Wasser schwimmendes Liquidum von angenehmem Obstgeruch, siedet bei 100° C.

Propionsaures Aethyl

Wird bei der Destillation von propionsauren Salzen mit Weingeist und Schwefelsäure, sowie bei der Einwirkung von Natriumessigäther auf Jodmethyl erhalten. Durch wässeriges Ammoniak wird dieser zusammengesetzte Aether nach längerer Zeit in Propionamid verwandelt.

Propionsaures Amyl, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\Theta' \\ C_5H_{11}'\end{matrix}\right\}\Theta$, nach Ananas riechende, in Wasser wenig lösliche, bei ungefähr 155° C. siedende Flüssigkeit.

Wird bei der Destillation eines Gemenges von amylschwefelsaurem und propionsaurem Kali erhalten.

Propionylhydrür, Propylaldehyd.

$$\underset{\text{Typenformel.}}{\left.\begin{matrix}C_3H_5\Theta' \\ H\end{matrix}\right\}} \qquad\qquad \underset{\text{Structurformel.}}{\left\{\begin{matrix}CH_2CH_3 \\ C\Theta H\end{matrix}\right.}$$

Dieser Aldehyd ist noch sehr wenig studirt, so wie er bisher gewonnen wurde, stellt er eine ätherisch riechende Flüssigkeit dar, die

Propylaldehyd.

bei 54° und 63° C. siedet, in Wasser löslich ist, an der Luft rasch saure Reaction annimmt und mit Silberoxyd und Wasser erhitzt, unter Bildung eines schönen Silberspiegels propionsaures Silber liefert. Specif. Gewicht bei 0° 0,8284.

Der Propylaldehyd bildet sich neben Butyraldehyd bei der Destillation eines Gemenges von essigsaurem und buttersaurem Kalk; auch soll er unter den Producten der Oxydation der Albuminate durch Braunstein und Schwefelsäure enthalten sein.

Propylal. Das bei der trockenen Destillation einiger propionsaurer Salze neben Propionon gebildete Propylal ist mit Propylaldehyd isomer.

Von sonstigen Verbindungen des Radicals Propionyl sind dargestellt:

Weitere Propionylverbindungen.

Propionylchlorür: $\left.\begin{matrix}C_3H_5O' \\ Cl\end{matrix}\right\}$, **Propionamid:** $\left.\begin{matrix}C_3H_5O' \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N$

Propionsäureanhydrid: $\left.\begin{matrix}C_3H_5O' \\ C_3H_5O'\end{matrix}\right\}O$ und das Keton:

Propionon: (Diäthylketon) $\left.\begin{matrix}C_3H_5O' \\ C_2H_5'\end{matrix}\right\}$ oder $\left\{\begin{matrix}C_2H_5 \\ CO \\ C_2H_5\end{matrix}\right.$

Propionon. Das Keton der Propionsäure wird bei der trockenen Destillation von propionsaurem Baryt als eine bewegliche, farblose, angenehm riechende Flüssigkeit erhalten, die unlöslich in Wasser ist und bei 100° C. siedet. Geht durch Behandlung mit Salpetersäure in Propionsäure über. Mit sauren schwefligsauren Alkalien bildet es krystallisirbare Doppelverbindungen.

Von Substitutionsderivaten sind Nitropropionsäure, Chlorpropionsäure, Jodpropionsäure und Mono- und Dibrompropionsäure dargestellt. Monopropionsäure verwandelt sich bei der Behandlung mit Silberoxyd und Wasser in Milchsäure (siehe diese). Jodpropionsäure liefert bei gewissen Zersetzungen Acrylsäure.

Butyrylverbindungen.

Radical Butyryl: C_4H_7O' oder C_3H_7CO'.

Butyrylsäure.

Syn. Buttersäure.

$\left.\begin{matrix}C_4H_7O' \\ H\end{matrix}\right\}O$ Typenformel.

$\left\{\begin{matrix}CH_2C_2H_5 \\ COOH\end{matrix}\right.$ Structurformel.

Buttersäure. Die Buttersäure ist eine ölartige, farblose, penetrant nach ranziger Butter riechende, stark sauer und ätzend schmeckende Flüssigkeit von 0,97 specif. Gewicht und 157° C. Siedepunkt. Ist mit blauer Flamme als

Dampf brennbar, wird auch bei — 20° C. nicht fest, wohl aber in einer Mischung von Aether und fester Kohlensäure. Mit Wasser, Alkohol und Aether mischt sie sich in allen Verhältnissen, wird aber aus der wässerigen Lösung durch Salze in Gestalt einer Oelschicht wieder abgeschieden.

Bildung und Vorkommen.

Die Buttersäure ist vor allem das Oxydationsproduct des ihr zugehörigen (normalen) Butylalkohols, ist aber auch als Bestandtheil des thierischen Organismus, theils frei, theils an Basen gebunden aufgefunden, so findet sie sich frei im Schweisse, zuweilen in den Magencontentis und in dem übelriechenden Safte, welchen viele Laufkäfer: Arten der Gattung *Carabus*, wenn man sie reizt, aus einer am After liegenden Drüse ejaculiren. Als Glycerid ist die Buttersäure ein Bestandtheil der Butter, bei deren Ranzigwerden sie frei wird und an Basen gebunden hat man sie im Harn und Blute, in den Flüssigkeiten des Fleisches und vieler Drüsen nachgewiesen. Die Buttersäure findet sich ferner in reichlicher Menge im Johannisbrod (*Siliqua dulcis*), den Früchten des Seifenbaumes und der *Gingko biloba*, in den sauren Gurken, dem Sauerkraut, ist auch in geringer Menge als Bestandtheil einiger Mineralquellen nachgewiesen und entsteht überhaupt bei verschiedenen Gährungsprocessen, aus Zucker, Stärke, milchsauren Salzen, bei der trockenen Destillation des Tabacks (buttersaures Ammoniak ist ein Bestandtheil des Tabacksaftes), bei der Oxydation der Albuminate durch Braunstein und Schwefelsäure, bei der Fäulniss dieser Stoffe sowie des Leims, Leders, bei der Oxydation der Oelsäure durch Salpetersäure, bei der Behandlung der Crotonsäure, $C_4H_6\Theta_2$, mit Wasserstoff *in statu nascendi*: $C_4H_6\Theta_2 + 2H = C_4H_8\Theta_2$, und auf andere Weise mehr.

Darstellung.

In reichlichster Menge erhält man die Buttersäure aus Johannisbrod, welches man fein zerstossen und mit Wasser angerührt, bei etwa 20° bis 30° C. unter Zusatz von faulem Käse und allmählicher Neutralisation der gebildeten Säure durch Kreide gähren lässt. Die gegohrene, buttersauren Kalk enthaltende Masse wird mit verdünnter Schwefelsäure destillirt und die übergegangene Säure durch wiederholtes Binden an Natron, Destillation des Natronsalzes mit Schwefelsäure, schliesslich Rectification des durch Chlorcalcium entwässerten Destillates unter Beachtung des Siedepunktes rein erhalten.

Buttersäuregährung.

In ähnlicher Weise erhält man Buttersäure aus Zucker, indem man denselben mit Kreide, faulem Käse und Wasser gähren lässt. Es wird hierbei zuerst Milchsäure gebildet, die ihrerseits durch die Buttersäuregährung in Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoff zerlegt wird:

2 Mol. Milchsäure	$C_6H_{12}\Theta_6$
geben:	
1 Mol. Buttersäure	$C_4H_8\Theta_2$
2 Mol. Kohlensäure	$C_2\ \Theta_4$
4 At. Wasserstoff	H_4
	$C_6H_{12}\Theta_6$

Man erhält endlich Buttersäure durch Kochen von Propylcyanür mit Kalilauge nach der Formelgleichung:

$$\underset{\text{Propylcyanür}}{C_3H_7CN} + KH\Theta + H_2\Theta = \underset{\text{Buttersaures Kalium}}{C_4H_7K\Theta_2} + H_3N$$

Buttersaure Salze.

Buttersaure Salze. Die buttersauren Salze sind krystallisirbar, in trockenem Zustande geruchlos, in feuchtem aber nach Butter riechend. Die Salze der Alkalien sind zerfliesslich, sie und die Salze der alkalischen Erden zerfallen bei schwacher Glühhitze in kohlensaure Salze und Butyron. Alle Salze der Buttersäure sind in Wasser mehr oder weniger löslich, einige lösen sich auch in Weingeist.

Buttersaurer Baryt.

Der buttersaure Baryt, $\left.\begin{matrix}C_4H_7O'\\Ba\end{matrix}\right\}O$, oder richtiger: $\left.\begin{matrix}C_4H_7O'\\Ba''\\C_4H_7O'\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$, krystallisirt mit 1 oder 2 Mol. Krystallwasser in perlglänzenden, in Wasser und Weingeist löslichen Blättchen. Auf Wasser geworfen, rotiren die Krystalle ähnlich dem Campher, bis sie gelöst sind.

Buttersaures Silber.

Das buttersaure Silber, $\left.\begin{matrix}C_4H_7O'\\Ag\end{matrix}\right\}O$, stellt in heissem Wasser lösliche, am Lichte sich schwärzende, glänzende Blättchen dar.

Butteressigsäure.

Buttersaure und essigsaure Salze vermischt, krystallisiren aus Lösungen zu gleichen Molecülen zu den butteressigsauren Salzen, die den propionsauren Salzen isomer sind. Man hat darin eine eigenthümliche Säure: die Butteressigsäure, angenommen.

Aether der Buttersäure.

Zusammengesetzte Aether der Buttersäure.

Buttersaures Methyl.

Buttersaures Methyl: $\left.\begin{matrix}C_4H_7O'\\CH_3'\end{matrix}\right\}O$.

Wasserhelle Flüssigkeit von 1,029 specif. Gew. und 102° C. Siedepunkt, von Reinetten ähnlichem, angenehmem Geruch, in Wasser wenig löslich.

Das sich erhitzende Gemisch von 2 Thln. Buttersäure, 2 Thln. Methylalkohol und 1 Thl. Schwefelsäure zerfällt sogleich in zwei Schichten, wovon die obere Buttersäure-Methyläther ist. Sie wird abgenommen, für sich destillirt und durch Entwässern und Rectificiren gereinigt.

Buttersaures Aethyl.

Buttersaures Aethyl: $\left.\begin{matrix}C_4H_7O'\\C_2H_5'\end{matrix}\right\}O$.

Buttersaures Aethyloxyd, Buttersäure-Aethyläther. Buttersäureäther.

Wasserhelles, bewegliches Fluidum von 0,901 specif. Gewicht und 119° C. Siedepunkt. Riecht sehr angenehm nach Ananas, Reinetten, oder wohl auch nach gutem Rum, schmeckt süss und etwas brennend, ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich und sehr leicht entzündlich.

Durch längere Einwirkung von Ammoniak geht es in Butyramid über.

Der Buttersäureäther wird vielfach angewendet. Er dient zum Aromatisiren schlechter Rumsorten und zur Bereitung eines künstlichen

Rums. Unter dem Namen Ananas-Oel (*pine apple oil*) kommt eine Essenz in den Handel, welche nichts wie mit Weingeist verdünnter Buttersäureäther ist. Sie wird in der Parfümerie, zum Aromatisiren von Confituren und in England zur Bereitung eines limonadeartigen Getränkes, des *pine apple ale*, angewendet. Es ist möglich, dass der Geruch alten edlen Rums, das Bouquet gewisser Bordeauxweine, vielleicht auch das Arom einiger Obstarten, von geringen Mengen Buttersäureäthers herrührt.

Ist mit Weingeist verdünnt das Ananasöl des Handels.

Man erhält den Buttersäureäther beim Vermischen von Buttersäure mit der gleichen Gewichtsmenge Alkohol und Schwefelsäurehydrat; der Aether scheidet sich sogleich ab und wird durch Waschen mit Wasser und Rectification über Chlorcalcium gereinigt. Im Grossen, zur Anwendung in der Industrie stellt man den Buttersäureäther dar, indem man Butter mit Kali verseift, die erhaltene Seife in möglichst wenig starkem Alkohol in der Wärme löst, mit einem Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt und destillirt. Das Destillat wird wie oben gereinigt. Der so dargestellte Aether enthält wahrscheinlich noch Capron-, Caprin- und Caprylsäureäther, die aber ebenfalls wohlriechend sind und daher die Anwendung nicht beeinträchtigen.

Darstellung.

Buttersaures Amyl, $\left.\begin{matrix} Ɵ_4 H_7 Θ' \\ Ɵ_5 H_{11}' \end{matrix}\right\} Θ$,

ist noch wenig gekannt. Sehr angenehm nach Aepfeln und Birnen riechende, bei 176° C. siedende Flüssigkeit. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Buttersaures Amyl.

Wird durch Destillation eines Gemisches von buttersaurem Natron, Amylalkohol und Schwefelsäure gewonnen.

Butyraldehyd. Butyrylhydrür.

$\left.\begin{matrix} Ɵ_4 H_7 Θ' \\ H \end{matrix}\right\}$ Typenformel.

$\left\{\begin{matrix} Ɵ H_2 Ɵ_2 H_5 \\ C Θ H \end{matrix}\right.$ Structurformel.

Aetherisch riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit, zwischen 73° bis 77° C. siedend, in Wasser wenig löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. An der Luft rasch zu Buttersäure oxydirt, namentlich bei Gegenwart von Platinschwarz, aus Silberlösungen Silber reducirend, mit Kali verharzend. Mit Ammoniak verbindet sich der Butyraldehyd zu einer weissen Krystallmasse von

Butyraldehyd.

Butyraldehyd-Ammoniak: $Ɵ_4 H_8 Θ . NH_3 + 5 H_2 Θ$, das in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich ist, in der Wärme schmilzt, sich verflüchtigt und in weingeistiger Lösung sich gegen Schwefelwasserstoff dem Acetylaldehyd analog verhält (Butyraldin).

Butyraldehyd-Ammoniak.

Das Butyraldehyd wurde bei der Oxydation der Albuminate durch Braunstein und Schwefelsäure, neben vielen anderen Producten gewonnen und bildet sich in geringer Menge auch bei der Behandlung des Leucins mit Bleisuperoxyd, sowie bei der Destillation eines Gemenges von essigsaurem und buttersaurem Kalk (neben Propylaldehyd).

Bei der trockenen Destillation des buttersauren Kalks bildet sich neben Butyron und anderen Producten das mit dem Butyraldehyd isomere

Butyral.

Butyral. Es verhält sich vollkommen wie ein Aldehyd und unterscheidet sich von dem bei der Oxydation der Albuminate erhaltenen Aldehyd nur durch einen höheren Siedepunkt; auch soll es sich mit Ammoniak nicht verbinden, wohl aber mit sauren schwefligsauren Alkalien.

Butyron: (Dipropylketon) $\left.\begin{matrix}Є_4H_7Θ' \\ Є_3H_7'\end{matrix}\right\}$ oder $\left\{\begin{matrix}Є_3H_7 \\ ЄΘ \\ Є_3H_7\end{matrix}\right.$.

Butyron.

Farbloses Fluidum von durchdringendem Geruch und brennendem Geschmack, bei 138° C. siedend, von 0,83 specif. Gewicht. In einer Mischung von Aether und fester Kohlensäure erstarrt es krystallinisch, in Wasser ist es sehr wenig löslich. Mit sauren schwefligsauren Alkalien verbindet es sich zu krystallisirenden Doppelverbindungen.

Gemischte Acetone.

Man erhält das Butyron durch Behandlung des Diäthylcarboketonsäureäthers mit alkoholischer Kalilauge, so wie bei der trocknen Destillation des buttersauren Kalks neben Butyral und anderen Producten, welche sogenannte gemischte Acetone darstellen: Acetone nämlich, in welchen das den typischen Wasserstoff ersetzende Alkoholradical ein anderes ist, wie das dem eigentlichen Aceton entsprechende. So erhält man bei der trockenen Destillation des buttersauren Kalks neben

$\left\{\begin{matrix}Є_3H_7 \\ ЄΘ \\ Є_3H_7\end{matrix}\right.$ Dipropylketon $\left\{\begin{matrix}ЄH_3 \\ ЄΘ \\ Є_3H_7\end{matrix}\right.$ Methylpropylketon

Butyrylchlorür: $\left.\begin{matrix}Є_4H_7Θ' \\ Cl\end{matrix}\right\}$.

Butyrylchloride.

Erhält man durch Destillation von Phosphorchlorid mit buttersaurem Natron:

$$\left.\begin{matrix}Є_4H_7Θ' \\ Na\end{matrix}\right\}Θ + PCl_5 = PCl_3Θ + \left.\begin{matrix}Є_4H_7Θ' \\ Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Na \\ Cl\end{matrix}\right\}$$

Buttersaures Natron — Phosphorchlorid — Phosphoroxychlorid — Butyrylchlorür — Chlornatrium

als eine schwere, an der Luft rauchende, nach Salzsäure und Buttersäure riechende Flüssigkeit, die bei 95° C. siedet und durch Wasser sogleich in Buttersäure und Salzsäure zerlegt wird.

Das Butyrylchlorür ist der Ausgangspunkt für die Darstellung des

Buttersäureanhydrids, $\left.\begin{matrix}Є_4H_7Θ' \\ Є_4H_7Θ\end{matrix}\right\}Θ$,

Buttersäureanhydrid.

einer farblosen, bei 190° C. siedenden Flüssigkeit von 0,978 specif. Gew., welche mit Wasser nicht mischbar ist. Man erhält es durch Einwirkung von Butyrylchlorür auf buttersaures Natrium nach der Formelgleichung:

$$\left.\begin{matrix}Є_4H_7Θ' \\ Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Є_4H_7Θ' \\ Na\end{matrix}\right\}Θ = \left.\begin{matrix}Є_4H_7Θ' \\ Є_4H_7Θ'\end{matrix}\right\}Θ + \left.\begin{matrix}Na \\ Cl\end{matrix}\right\}$$

Butyrylchlorür — Buttersaures Natron — Buttersäureanhydrid

Butyramid: $\left.\begin{matrix}C_4H_7O' \\ H \\ H\end{matrix}\right\} N.$

Farblose Krystallblätter von sussem, hintennach bitterlichem Geschmack, in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Das Butyramid schmilzt bei 115° C. und ist ohne Zersetzung flüchtig. Von Phosphorsäureanhydrid wird es in Cyanpropyl übergeführt: Butyramid

$$C_4H_9NO - H_2O = C_4H_7N = C_3H_7CN$$

Phosphorchlorid giebt damit ebenfalls Cyanpropyl, Phosphoroxychlorid und Salzsäure.

Das Butyramid giebt mit Quecksilber eine krystallisirende Verbindung.

Das Butyramid bildet sich bei längerer Einwirkung von Ammoniak auf buttersaures Aethyl.

Ausserdem ist eine **Thiobuttersäure,** $\left.\begin{matrix}C_4H_7O' \\ H\end{matrix}\right\} S$, dargestellt. Thiobuttersäure.

Von Substitutionsderivaten der Butyrylreihe sind mehrere brom- und chlorhaltige dargestellt. So Substitutionsderivate des Butyryls.

Dichlorbuttersäure und Tetrachlorbuttersäure:

$\left.\begin{matrix}C_4H_5Cl_2O' \\ H\end{matrix}\right\} O$ $\left.\begin{matrix}C_4H_3Cl_4O' \\ H\end{matrix}\right\} O$

Monobrom- und Dibrombuttersäure:

$\left.\begin{matrix}C_4H_6BrO' \\ H\end{matrix}\right\} O$ $\left.\begin{matrix}C_4H_5Br_2O' \\ H\end{matrix}\right\} O$

Monobrombuttersäure mit Silberoxyd behandelt giebt Butilactinsäure oder eine damit isomere Säure (Oxybuttersäure) — mit Ammoniak gekocht Amidobuttersäure (Butalanin). Diese beiden Umsetzungen erläutern nachstehende Formelgleichungen:

$$\underset{\text{Brombuttersäure}}{C_4H_7BrO_2} + Ag_2O = \underset{\text{Oxylbuttersaures Silber}}{C_4H_7AgO_3} + AgBr$$

$$\underset{\text{Brombuttersäure}}{C_4H_7BrO_2} + 2NH_3 = \underset{\text{Butalanin}}{C_4H_9NO_2} + NH_4Br$$

Isobuttersäure: wahrscheinlich $\left\{\begin{matrix}CH(CH_3)_2 \\ COOH\end{matrix}\right.$.

Diese der Buttersäure isomere, ihr aber auch ausserordentlich ähnliche Säure entsteht aus dem Isopropylcyanür auf analoge Weise, wie die gewöhnliche Buttersäure aus Propylcyanür, nämlich durch Behandlung mit Kalilauge; wahrscheinlich damit identisch ist ferner die durch Einwirkung von Jodmethyl auf Dinatriumessigäther entstehende Dimethylessigsäure (vergl. S. 214). Isobuttersäure.

Die Isobuttersäure besitzt einen weniger unangenehmen und haftenden Geruch wie die normale Buttersäure, siedet bei 153° C. und giebt Derivate, welche einen durchschnittlich niedrigeren Siedpunkt zeigen, wie jene der Buttersäure. Ihr specif. Gewicht ist 0,96 bei 0°.

Das **isobuttersaure Calcium** ist in heissem Wasser löslicher wie in kaltem, während das buttersaure Calcium sich umgekehrt verhält. Auch die Krystallform dieses und des Silbersalzes zeigt Verschiedenheiten.

Valerylverbindungen.

Radical Valeryl: C_5H_9O' oder C_4H_9CO'.

Valerylsäure.

Syn. Valeriansäure, Baldriansäure.

$$\left.\begin{matrix} C_5H_9O' \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \qquad \left\{\begin{matrix} C_4H_9 \\ COOH \end{matrix}\right.$$

Typenformel. Structurformel.

Valeriansäure. Die Valeriansäure ist eine dünne, farblose, ölige Flüssigkeit von durchdringendem, lange haftendem, käseartigem Geruch und scharfem Geschmack. Papier macht sie durchscheinend, die Flecken verschwinden aber beim Liegen an der Luft wieder. Die Baldriansäure siedet bei 175° C. und hat ein specifisches Gewicht von 0,96, sie schwimmt daher auf Wasser, mit dem sie sich nur schwierig mischt. Sie bedarf nämlich 30 Theile Wasser zur Auflösung, mit weniger Wasser geschüttelt, scheidet sie sich alsbald als ölige Schicht wieder ab. Die so mit Wasser geschüttelte Säure enthält aber noch 1 Mol. Wasser und besitzt daher die Formel: $C_5H_{10}O_2 + H_2O$. Mit Alkohol und Aether mischt sich die Valeriansäure in allen Verhältnissen. Ihr Dampf ist brennbar.

Die Valeriansäure löst Campher und Harze auf.

Vorkommen und Bildung. Die Valeriansäure kommt in der Baldrianwurzel: *R. Valerianae officinalis* (daher ihr Name), in den Beeren und der Rinde von *Viburnum opulus*, der Angelicawurzel, der Wurzel von *Athamanta Oreoselinum* u. s. w., im Oel mehrerer Delphinarten, namentlich *Delphinus globiceps* und im Käse, insbesondere im gefaulten vor. Ihre Bildungsweisen sind ähnliche wie die der Buttersäure. Als die dem Amylalkohol entsprechende Säure entsteht sie durch Oxydation des Amylalkohols, wobei dieser zuerst in Valeraldehyd und dann in Valeriansäure übergeht; sie bildet sich ferner beim Ranzigwerden der Fette, bei der Oxydation und der Fäulniss der Albuminate, bei der Oxydation der Oelsäure durch Salpetersäure neben allen übrigen flüchtigen Säuren der Reihe, bei der Oxydation des Leims durch Chromsäure, bei dem Schmelzen der Albuminate, oder auch wohl des Leucins mit Kalihydrat und auf mehrfach andere Weise.

Darstellung. Die beste Methode ihrer Darstellung besteht darin, Amylalkohol mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure zu destilliren. Das Destillat enthält freie

Valeriansäure, valeriansaures Amyl und Valeraldehyd. Durch Schütteln mit Kalilauge löst sich die Valeriansäure als valeriansaures Kali auf, während valeriansaures Amyl und Valeraldehyd ungelöst bleiben. Man trennt die unlösliche Oelschicht von der Lösung, verdunstet letztere und zerlegt das valeriansaure Kali durch Destillation mit Schwefelsäure.

Valeriansaure Salze. Die Salze der Valeriansäure mit Alkalien sind sehr leicht löslich und nur schwierig krystallisirt zu erhalten, die meisten übrigen Salze krystallisiren in perlmutterglänzenden Blättchen, alle schmecken und riechen namentlich im feuchten Zustande baldrianartig. In höherer Temperatur verhalten sie sich analog den buttersauren. Das Kalisalz verliert beim Erhitzen anfänglich reine Valeriansäure, das Kalk- und Barytsalz geben Valeron. Valeriansaure Salze.

Man erhält die valeriansauren Salze durch Sättigen der betreffenden Basen, oder ihrer kohlensauren Verbindungen mit freier Valeriansäure oder durch doppelte Zersetzung.

Valeriansaurer Baryt, $\left.\begin{matrix}C_5H_9O' \\ Ba\end{matrix}\right\}O$, oder richtiger $\left.\begin{matrix}C_5H_9O' \\ Ba'' \\ C_5H_9O'\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O \\ O\end{matrix}$,

krystallisirt in glänzenden, leicht zerreiblichen Säulen und ist in Wasser leicht löslich. Valeriansaurer Baryt.

Valeriansaures Zinkoxyd, $\left.\begin{matrix}C_5H_9O' \\ Zn\end{matrix}\right\}O$, oder richtiger $\left.\begin{matrix}C_5H_9O' \\ Zn'' \\ C_5H_9O'\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O \\ O\end{matrix}$, Valeriansaures Zinkoxyd.

krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Schüppchen und Blättchen; es riecht nach Baldriansäure, fühlt sich fettig an und ist in Wasser ziemlich schwer, leichter in Alkohol löslich. Dieses Salz ist officinell und wird als Heilmittel angewendet. Das valeriansaure Zinkoxyd ist officinell.

Valeriansaures Silberoxyd, $\left.\begin{matrix}C_5H_9O' \\ Ag\end{matrix}\right\}O$, entsteht beim Vermischen der Lösungen von baldriansaurem Kali oder Natron und salpetersaurem Silberoxyd als weisser käsiger Niederschlag, der in kochendem Wasser löslich ist; aus der erkaltenden Lösung scheidet sich das valeriansaure Silberoxyd in feinen silberglänzenden Blättchen aus. Valeriansaures Silberoxyd.

Von den zusammengesetzten Aethern der Valeriansäure verdient besondere Erwähnung:

Valeriansaures Amyl, $\left.\begin{matrix}C_5H_9O' \\ C_5H_{11}'\end{matrix}\right\}O$,

valeriansaures Amyloxyd, Valeriansäure-Amyläther. Bewegliche, durchdringend nach Aepfeln riechende, bei 196° C. siedende, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit. Mit Weingeist und Aether mischt sie sich in allen Verhältnissen. Die weingeistige verdünnte Lösung hat einen sehr lieblichen Aepfelgeruch und wird unter dem Namen Apfelöl, *apple-oil*, in der Parfümerie angewandt. Das valeriansaure Amyl kommt mit Weingeist verdünnt unter dem Namen Apfelöl in den Handel.

Valeralaldehyd.

Syn. Valerylhydrür, Valeral.

Typenformel	Structurformel
$\left.\begin{matrix}\Theta_5 H_9 \Theta' \\ H\end{matrix}\right\}$	$\left\{\begin{matrix}\Theta_4 H_9 \\ \Theta\,\Theta\,H\end{matrix}\right.$

Valeraldehyd.

Farblose, nach Aepfeln, zugleich aber erstickend riechende, brennend schmeckende, bei 97° C. siedende Flüssigkeit von 0,805 specif. Gewicht, unlöslich in Wasser und ölig darauf schwimmend, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich. An der Luft, namentlich rasch unter Mitwirkung von Platinschwarz oder activem Sauerstoff, geht der Valeraldehyd in Valeriansäure über; mit Natriumamalgam zusammengebracht verwandelt er sich umgekehrt in Amylalkohol: $\Theta_5 H_{10} \Theta + 2 H = \Theta_5 H_{12} \Theta$; mit kaustischem Kalk erhitzt liefert er Amylalkohol und Valeriansäure, nach der Formelgleichung: $2 (\Theta_5 H_{10} \Theta) + H_2 \Theta = \Theta_5 H_{10} \Theta_2 + \Theta_5 H_{12} \Theta$. Aus Silberlösungen reducirt er metallisches Silber. Mit Ammoniak verbindet er sich zu Valeraldehyd-Ammoniak: $\Theta_5 H_{10} \Theta, NH_3 + 7 H_2 \Theta$, mit sauren schwefligsauren Alkalien bildet er krystallisirende in Wasser lösliche Doppelverbindungen.

Cyanwasserstoff und Salzsäure verwandeln das Valeraldehyd-Ammoniak in Leucin.

Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Valeraldehyd-Ammoniak bildet sich das dem Thialdin homologe Valeraldin als dickflüssiges Oel. Mit Cyanwasserstoff und Salzsäure behandelt, verwandelt sich das Valeraldehyd-Ammoniak in Leucin (s. unten).

Der Valeraldehyd bildet sich bei der Behandlung des Klebers mit Braunstein und Schwefelsäure, bei der trocknen Destillation einiger valeriansauren Salze und bei der Oxydation des Amylalkohols und einiger Oele. Wenn man die Valeriansäure durch Oxydation von Amylalkohol mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure darstellt, wird der Valeraldehyd neben valeriansaurem Amyl als Nebenproduct gewonnen. Durch Schütteln mit zweifach schwefligsaurem Natron verwandelt man ihn in die schwefligsaure Doppelverbindung, die man durch kohlensaures Natron zersetzt.

Valeron: (Dibutylketon) $\left.\begin{matrix}\Theta_5 H_9 \Theta' \\ \Theta_4 H_9'\end{matrix}\right\}$ oder $\left\{\begin{matrix}\Theta_4 H_9 \\ \Theta\,\Theta \\ \Theta_4 H_9\end{matrix}\right.$.

Valeron.

Klare, farblose, bewegliche, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, schmeckt brennend, ist leichter als Wasser, mischt sich damit nicht, wohl aber mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen. Das Valeron siedet bei 165° C. und geht mit doppelt schwefligsauren Alkalien keine Verbindungen ein.

Wird neben Valeral bei der trockenen Destillation eines Gemenges von valeriansaurem Kalk und Kalkhydrat gewonnen.

Valerylchlorür: $\left.\begin{matrix} C_5H_9O' \\ Cl \end{matrix}\right\}$.

Farbloses, an der Luft rauchendes Liquidum, welches sich mit Wasser in Salzsäure und Valeriansäure umsetzt und bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf valeriansaures Natron gebildet wird. Valerylchlorür.

Valeramid: $\left.\begin{matrix} C_5H_9O' \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N$.

Glänzende, weisse, über 100° C. schmelzende und dann sublimirende Blättchen, in Wasser leicht löslich. Gehen beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid in Valeronitril oder Butylcyanür über: Valeramid.

$$C_5H_{11}NO - H_2O = C_5H_9N = C_4H_9, CN$$

Man erhält das Valeramid durch längere Einwirkung von Ammoniak auf Valeriansäure-Aethyläther.

Von Substitutionsproducten der Valerylreihe sind ausser den nachstehenden: Substitutionsderivate der Valerylreihe.

Trichlorvaleriansäure	. . .	$C_5H_7Cl_3O_2$
Tetrachlorvaleriansäure	. .	$C_5H_6Cl_4O_2$
Monobromvaleriansäure	.	$C_5H_9BrO_2$
Nitrovaleriansäure	. . . .	$C_5H_9(NO_2)O_2$

weitere nicht dargestellt.

Die Monobromvaleriansäure giebt mit Ammoniak Amidovaleriansäure (Valalanin). Die Umsetzung ist der der Monobrombuttersäure in Amidobuttersäure (vergl. S. 233) völlig analog.

Isovaleriansäuren. Der Valeriansäure isomere Säuren sind bis jetzt mit Sicherheit zwei bekannt. Die Trimethylessigsäure: $\left\{\begin{matrix} C(CH_3)_3 \\ COOH \end{matrix}\right.$, welche durch Substitution der drei Atome H des Methyls der Essigsäure durch Methyl entsteht und deren Aether durch Behandlung von Trinatriumessigäther mit Jodmethyl erhalten wird (vergl. S. 214) und eine optisch active Valeriansäure, welche aus optisch activem Amylalkohol durch ein Oxydationsgemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure entsteht und den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ablenkt, während die gewöhnliche Valeriansäure optisch unwirksam ist. Die optisch wirksame Säure siedet bei 170° C., während die gewöhnliche bei 175° C. siedet. Eine dritte Säure, die Isopropylessigsäure: $\left\{\begin{matrix} CH_2(C_3H_7') \\ COOH \end{matrix}\right.$, welche durch Behandlung von Natriumessigäther mit Isopropyljodür und Zerlegung des so gebildeten isopropylessigsauren Aethyls mit Kali dargestellt wird (vergl. S. 214), scheint mit der gewöhnlichen Valeriansäure identisch zu sein. Alle drei sind aber nur sehr unvollständig gekannt. Isovaleriansäuren.

Digitized by Google

Capronylverbindungen.

Radical Capronyl: $C_6H_{11}O'$ oder $C_5H_{11}CO'$

Capronylsäure.

Syn. Capronsäure.

$$\left.\begin{matrix} C_6H_{11}O' \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \left\{\begin{matrix} C_5H_{11} \\ COOH \end{matrix}\right.$$

Typenformel. Structurformel.

Capronsäure. **Wasserhelle, ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem Schweissgeruch, von 0,922 specif. Gewicht und 202° C. Siedepunkt.**

Besitzt einen brennenden Geschmack, schwimmt auf Wasser, ist darin nur schwer löslich, löst sich aber in Alkohol in jedem Verhältnisse.

Vorkommen und Bildung. **Die Capronsäure ist neben anderen Säuren der Reihe in der Butter enthalten, ferner im Cocosnussöl, der Wurzel von *Arnica montana* und im Limburger Käse. Auch im faulen Brunnenwasser ist sie aufgefunden.**

Die Capronsäure bildet sich bei der Oxydation der Albuminate durch Braunstein und Schwefelsäure, sowie auch wahrscheinlich bei der Fäulniss derselben, bei der Oxydation der Oelsäure durch Salpetersäure und jener des Oenanthaldehyds und der Oenanthylsäure. Sie wird endlich auch bei der Einwirkung von Kali auf Cyanamyl erzeugt, was eine vortheilhafte Methode ihrer Darstellung ist:

$$\underset{\text{Cyanamyl}}{C_6H_{11}N} + 2\,H_2O = \underset{\text{Capronsäure}}{C_6H_{12}O_2} + NH_3$$

Das Cyanamyl ist nämlich als das Nitril der Capronsäure, als Capronitril, d. h. als capronsaures Ammonium minus 2 Mol. Wasser zu betrachten. Indem daher das Cyanamyl bei der Behandlung mit Kali 2 Mol. aufnimmt, verwandelt es sich wieder in Capronsäure und Ammoniak, oder capronsaures Ammonium.

Auch auf synthetischem Wege ist Capronsäure erhalten, nämlich durch Behandlung von Amylnatrium mit Kohlensäure:

$$C_5H_{11}Na + CO_2 = C_6H_{11}NaO_2$$

Capronsaure Salze und Aether derselben. **Capronsaure Salze. Dieselben schmecken und riechen der Säure sehr ähnlich und sind meist in Wasser löslich und krystallisirbar.**

Das Barytsalz krystallisirt in langen büschelförmig vereinigten seidenglänzenden Nadeln, das Silbersalz in grossen Blättern.

Die zusammengesetzten Aether der Capronsäure sind aromatisch riechende Flüssigkeiten.

Capronaldehyd: $\left.\begin{matrix} C_6H_{11}O' \\ H \end{matrix}\right\}$ oder $\left\{\begin{matrix} C_5H_{11} \\ COH \end{matrix}\right.$

Capronaldehyd. **bildet sich wahrscheinlich neben Capron bei der trockenen Destillation des capronsauren Baryts, wird aber reiner durch Destillation eines innigen Gemisches von capronsaurem und ameisensaurem Kalk erhalten. Bis 125° C. siedende, aromatisch-riechende in Alkohol und Aether lösliche**

Digitized by Google

Flüssigkeit, sich wie die übrigen Aldehyde verhaltend. Giebt mit Wasserstoff *in statu nascendi* Caproylalkohol: $C_6H_{12}O + 2H = C_6H_{14}O$.

Capronsäureanhydrid: $\left.\begin{matrix} C_6H_{11}O' \\ C_6H_{11}O \end{matrix}\right\} O$, und **Capron**: $\left.\begin{matrix} C_6H_{12}O' \\ C_5H_{11}' \end{matrix}\right\}$ oder $\left\{\begin{matrix} C_5H_{11} \\ C\ O \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right.$, sind noch wenig studirt und von keinem weiteren Interesse.

Isocapronsäuren. Eine mit der gewöhnlichen Capronsäure isomere Säure erhält man aus Amylen, C_5H_{10}, welches mit Bromwasserstoff Isoamylbromür liefert. Dieses verwandelt sich mit Cyankalium in Isoamylcyanür, welches seinerseits bei der Behandlung mit Kali Isocapronsäure liefert. Unterscheidet sich durch den Geruch und einige Eigenschaften ihrer Salze von der gewöhnlichen Säure, ist aber noch wenig studirt. Ueber ihre Constitutionsformel lässt sich nichts Bestimmtes aussagen. Isomer der Capronsäure ist ferner die Diäthylessigsäure, $\left\{\begin{matrix} CH(C_2H_5)_2 \\ C\,O\,OH \end{matrix}\right.$, welche man durch Einwirkung von Jodäthyl auf Dinatriumessigäther als Diäthylessigsäureäther erhält (vergl. S. 214). Auch ihr Geruch ist verschieden von jenem der gewöhnlichen Säure, sie bildet ferner ein in Wasser leicht lösliches, in feinen Nadeln krystallisirendes Silbersalz, während das gewöhnliche capronsaure Silber in Wasser kaum löslich ist. Isocapronsäuren.

Ferner ist zu erwähnen, dass die aus Cyanamyl dargestellte Capronsäure die Polarisationsebene nach rechts ablenkt, wenn das Cyanamyl aus optisch activem Amylalkohol bereitet wurde, während, wenn dazu inactiver Amylalkohol diente, auch die Säure inactiv ist. Optisch inactiv ist endlich auch die aus Cocosnussöl dargestellte Capronsäure.

Oenanthylverbindungen.

Radical Oenanthyl: $C_7H_{13}O'$ oder $C_6H_{13}CO'$.

Oenanthylsäure.

$\left.\begin{matrix} C_7H_{13}O' \\ H \end{matrix}\right\} O$ — Typenformel.

$\left\{\begin{matrix} C_6H_{13} \\ C\,O\,OH \end{matrix}\right.$ — Structurformel.

Farblose, aromatisch riechende ölige Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, darauf schwimmend, löslich dagegen in Alkohol und Aether. Siedet bei 212° C., wobei aber ein Theil bereits zersetzt wird. Auch in Salpetersäure ist die Oenanthylsäure in der Kälte ohne Zersetzung löslich. Mit Baryt erhitzt, liefert sie Caproylhydrür (Hexylwasserstoff) C_6H_{14}. Oenanthylsäure.

Die Oenanthylsäure erhält man durch Oxydation des Oenanthols, des Ricinusöls, der Oelsäure, des Wachses und verschiedener Fette mittelst Salpetersäure, sowie beim Schmelzen von Sebacylsäure mit Kalihydrat.

Die önanthylsauren Salze verhalten sich im Allgemeinen denen der anderen flüchtigen fetten Säuren ähnlich; die Salze der Alkalien sind in Wasser löslich, die der alkalischen Erden schwer löslich, die der ande- Oenanthylsaure Salze.

ren Metalloxyde sind unlöslich in Wasser, aber einige davon löslich in Alkohol. Gleiche Moleküle önanthylsaurer und essigsaurer Kalk geben bei der Destillation Methylönanthon: $C_8 H_{16} O$. Die trockenen Salze werden von Wasser schwierig benetzt. Von den zusammengesetzten Aethern des Oenanthyls ist der

Oenanthylsaures Aethyl.

Oenanthylsäure-Aethyläther: $\left.\begin{matrix} C_7 H_{13} O' \\ C_2 H_5' \end{matrix}\right\} O$, zu erwähnen, den man erhält, indem man Chlorwasserstoffgas durch eine alkoholische Lösung von Oenanthylsäure leitet, die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali neutralisirt und dann destillirt. Auch durch Behandlung von Natriumessigäther mit Jodamyl wird er erhalten (vgl. S. 214); die Oenanthylsäure ist daher Amylessigsäure, d. h. Essigsäure, in deren Methylgruppe 1 Atom Wasserstoff durch Amyl substituirt ist. Das önanthylsaure Aethyl ist eine angenehm riechende, in der Kälte zu Krystallen erstarrende Flüssigkeit.

Oenanthol (Oenanthaldehyd): $\left.\begin{matrix} C_{17} H_{13} O' \\ H \end{matrix}\right\}$ oder $\left\{\begin{matrix} C_6 H_{13} \\ C O H \end{matrix}\right.$

Oenanthaldehyd.

wird neben anderen Producten bei der trockenen Destillation des Ricinusöls erhalten und als Aldehyd der Oenanthylsäure betrachtet. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 0,827 specif. Gewicht, aromatischem Geruch, anfangs süsslichem, hinterher scharfem Geschmack. In Wasser wenig, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich; in der Kälte erstarrt das Oenanthol krystallinisch und siedet bei 156° C. An der Luft verwandelt es sich unter Sauerstoffaufnahme in Oenanthylsäure; dieselbe Veränderung erleidet es durch oxydirende Agentien. Aus Silberoxydlösungen scheidet es beim Erwärmen metallisches Silber aus. Mit sauren schwefligsauren Alkalien bildet es krystallisirende Doppelverbindungen. Mit Aetzkalk destillirt soll es sich dem Valeraldehyd vollkommen analog verhalten; es soll nämlich Oenanthylalkohol und Oenanthylsäure neben mehreren secundären Producten, worunter Oenanthon, $C_{13} H_{26} O$, liefern. Durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht es nicht in den correspondirenden Heptylalkohol über und ist seine Aldehydnatur überhaupt noch zweifelhaft.

Ausser diesen Oenanthylverbindungen ist noch das Anhydrid, das Amid und das Keton dargestellt. Letzteres:

Oenanthon. Oenanthaceton: $\left.\begin{matrix} C_7 H_{13} O' \\ C_6 H_{13}' \end{matrix}\right\}$ oder $\left\{\begin{matrix} C_6 H_{13}' \\ C O \\ C_6 H_{13} \end{matrix}\right.$,

Oenanthon

krystallisirt in farblosen grossen Blättern, bei + 30° C. schmelzend und bei 254° bis 255° C. siedend. Specifisches Gewicht 0,825. Löslich in Weingeist.

Das Oenanthon bildet sich bei der trockenen Destillation des önanthylsauren Kalks und bei der Destillation von Oenanthol mit Aetzkalk als Nebenproduct.

Digitized by Google

Auch ein gemischtes Keton, das

Methylönanthon: $\left.\begin{matrix}C_7 H_{13} O' \\ C H_3'\end{matrix}\right\}$, ist dargestellt.

Farblose, bewegliche, bei 172° C. siedende Flüssigkeit von aromatischem Geruch. Methylönanthon

Man erhält es bei der Destillation des Ricinusöls mit Aetznatron als Nebenproduct, ausserdem bei der Destillation eines Gemenges von önanthylsaurem und essigsaurem Kalk.

Caprylverbindungen.

Radical Capryl: $C_8 H_{15} O'$ oder $C_7 H_{15} C O'$.

Von den Verbindungen dieses Radicals erwähnen wir folgende:

Caprylsäure.

$\left.\begin{matrix}C_8 H_{15} O' \\ H\end{matrix}\right\} O$ Typenformel.

$\left\{\begin{matrix}C_7 H_{15} \\ C O O H\end{matrix}\right.$ Structurformel.

Oelige, nach Schweiss riechende Flüssigkeit von 0,90 specif. Gewicht, bei + 9° in Nadeln erstarrend, bei + 13° C. schmelzend, bei 238° C. siedend. In Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich.

Die Caprylsäure ist ein Bestandtheil ranziger Fette, der Butter, des Cocosnussöls, des Runkelrübenfuselöls, des Weinfuselöls, des Käses, soll auch in der Wurzel von *Arnica montana* vorkommen und wird durch Oxydation der Oelsäure und vieler Fette mittelst Salpetersäure ebenfalls erhalten.

Die caprylsauren Salze sind im Allgemeinen schwerer löslich als die der vorhergehenden Säuren. Nur die mit alkalischer Basis sind leicht löslich in Wasser. Caprylsaure Salze.

Der caprylsaure Baryt krystallisirt in feinen fettglänzenden Schüppchen. Er bedarf 50 Thle. kochendes Wasser zur Lösung.

Von den zusammengesetzten Aethern des Capryls sind das caprylsaure Methyl und Aethyl dargestellt. Das caprylsaure Aethyl hat einen lieblichen Geruch nach Ananas. Zus. Aetherarten.

Von weiteren Caprylverbindungen sind dargestellt:

Caprylsäure-Anhydrid und Caprylon (Caprylketon). Letzteres ist eine feste wachsähnliche krystallinische Masse.

Pelargonylverbindungen.

Radical Pelargonyl: $C_9 H_{17} O'$ oder $C_8 H_{17} C O'$.

Die Verbindungen dieses Radicales sind sehr unvollkommen studirt. Wir heben daher nur die Säure hervor:

Digitized by Google

Pelargonylsäure.

Syn. Pelargonsäure.

$$\left.\begin{array}{r} C_9H_{17}O' \\ H \end{array}\right\} O \qquad\qquad \left\{\begin{array}{l} C_8H_{17} \\ COOH \end{array}\right.$$

Typenformel. Structurformel.

Pelargonsäure.

Oelartige Flüssigkeit, in der Kälte krystallinisch erstarrend und bei 260° C. siedend. In Wasser ist die Pelargonsäure so gut wie unlöslich, löslich dagegen in Alkohol und Aether.

Vorkommen.

Die Pelargonsäure ist in den Blättern von *Pelargonium roseum*, einer unter dem Namen „rosenduftender Kranichschnabel" bekannten Pflanze aus der Familie der *Geraniaceae* enthalten und entsteht durch Oxydation der Oelsäure und vieler Fette mit Salpetersäure.

Auch bei der Behandlung des Rautenöls mit Salpetersäure tritt sie neben Caprinsäure auf.

Die Salze und Aether der Pelargonsäure sind noch wenig studirt, von ersteren sind nur die der Alkalien in Wasser löslich.

Caprinylverbindungen.

Radical Caprinyl: $C_{10}H_{19}O'$ oder $C_9H_{19}CO'$.

Von diesen erwähnen wir:

Caprinylsäure.

Syn. Caprinsäure.

$$\left.\begin{array}{r} C_{10}H_{19}O' \\ H \end{array}\right\} O \qquad\qquad \left\{\begin{array}{l} C_9H_{19} \\ COOH \end{array}\right.$$

Typenformel. Structurformel.

Caprinsäure.

Die Caprinsäure ist eine weisse krystallinische Masse von schwachem Schweiss- oder Bocksgeruch, die bei 29,5° C. schmilzt, sich mit Wasserdämpfen bei der Destillation in wenig erheblicher Menge verflüchtigt, für sich aber erst bei 264° C., wobei sie sich gelblich färbt, destillirt. Die Caprinsäure ist in Wasser wenig löslich, schwimmt auf demselben, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Vorkommen und Bildung.

Vorkommen und Bildung. Die Caprinsäure ist ein Bestandtheil der Butter der Kuh- und Ziegenmilch, des Cocosnussöles, des Leberthrans, des Fuselöls der schottischen Branntweinbrennereien, des Fuselöls des aus Rübenmelasse gewonnenen Branntweins und des Weinfuselöls. Sie bildet sich ausserdem bei der Behandlung des Rautenöls, der Oelsäure und der Choloidinsäure mit Salpetersäure.

Caprinsaure Salze. Von diesen sind nur die mit Alkalien in Wasser leicht löslich. Der caprinsaure Baryt krystallisirt in feinen fettglänzenden Nadeln oder Schüppchen, löst sich sehr schwer in kochendem Wasser, leicht in Alkohol. Der Caprinsäure-Aethyläther ist eine obstartig riechende, bei 243° C. siedende Flüssigkeit von 0,862 specif. Gewicht.

Methylcaprinon, Caprinylmethylür: $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{19}O' \\ CH_3' \end{matrix}\right\}$ oder $\left\{\begin{matrix} C_9H_{19} \\ CO \\ CH_3 \end{matrix}\right.$

Dieses gemischte Keton bildet den Hauptbestandtheil des flüchtigen Rautenöls, welches durch Destillation der Gartenraute: *Ruta graveolens*, mit Wasser erhalten wird. Methyl-Caprinon.

Das gereinigte Rautenöl ist eine schwach aber angenehm nach Rauten riechende ölige Flüssigkeit von 0,83 specif. Gewicht. Bei — 2° C. krystallisirt es in glänzenden Blättchen, bei 228° C. siedet es. Rautenöl.

Es vereinigt sich mit doppelt schwefligsauren Alkalien zu krystallisirenden Doppelverbindungen, aber nicht mit Ammoniak. Durch verdünnte Salpetersäure wird es in Caprinsäure verwandelt. Bei Anwendung concentrirterer Salpetersäure treten neben der Caprinsäure auch noch Pelargonsäure und Capryl- und Capronsäure auf. Aus Silberlösungen scheidet das Rautenöl metallisches Silber als Spiegel aus.

Auch ein Caprinamid ist dargestellt.

b. Eigentliche fette Säuren.

Von diesen, deren Radicale bereits auf S. 113 zusammengestellt sind und welche sich ebenfalls in ein Alkoholradical und Carbonyl auflösen lassen, beschreiben wir nachstehende:

Laurylsäure.

Syn. Laurinsäure, Laurostearinsäure.

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_{23}O' \\ H \end{matrix}\right\}O \qquad \left\{\begin{matrix} C_{11}H_{23} \\ COOH \end{matrix}\right.$$

Typenformel. Structurformel.

Die Laurinsäure ist das erste Glied aus der Reihe der festen fetten Säuren, oder eigentlichen Fettsäuren, deren allgemeine Charaktere bereits S. 197 aufgezählt sind. Laurinsäure.

Sie bildet schuppig krystallinische Massen, oder aus Alkohol krystallisirt, spiessige, nadelförmige Krystalle. Sie schmilzt bei 43,6° C., ist geschmack- und geruchlos, leichter als Wasser, unlöslich darin, löslich aber in Alkohol und Aether.

Ihre Salze sind mit Ausnahme der mit alkalischer Basis in Wasser unlöslich, in Alkohol aber zum Theil löslich.

Das laurinsaure Aethyl: $\left.\begin{matrix}\text{Ɵ}_{12}\text{H}_{23}\Theta' \\ \text{Ɵ}_{2}\text{H}_{5}'\end{matrix}\right\}\Theta$, welches man erhält, indem man durch die alkoholische Lösung der Laurinsäure Chlorwasserstoffgas leitet und hierauf den Aether mit Wasser fällt, ist ein dickliches, angenehm obstartig riechendes Oel, bei 269° C. siedend.

Vorkommen.

Die Laurinsäure ist als Glycerid ein Bestandtheil des Fettes verschiedener Lorbeerarten, namentlich der Früchte der Lorbeeren, ferner der Pichurimbohnen: *Fabae Pichurim minores* (von *Ocotea pichury minor Mart.*), daher der Name Pichurimtalgsäure für Laurinsäure, des Fettes von *Coccus Axin*, einer auf Schinus-Arten in Mexico lebenden Coccusart (als Arzneimittel unter der Bezeichnung *Age* oder *Axin* in Mexico benutzt), des Dikabrotes (Früchte von *Mangifera Galonensis*, Afrika), — des Cocosnussöls, des Knochenmarkfettes und des Wallraths.

Myristylsäure.

Syn. Myristinsäure.

$$\left.\begin{matrix}\text{Ɵ}_{14}\text{H}_{27}\Theta' \\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left\{\begin{matrix}\text{Ɵ}_{13}\text{H}_{27} \\ \text{Ɵ}\Theta\Theta\text{H}\end{matrix}\right.$$

Typenformel. Structurformel.

Myristinsäure.

Schneeweisse, krystallinische, bei 48° bis 49° C. schmelzende Masse, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Bei der Destillation geht ein Theil der Säure unzersetzt über.

Von den Salzen der Myristinsäure gilt das von den laurinsauren Salzen Gesagte. Der Myristinsäure-Aethyläther: $\left.\begin{matrix}\text{Ɵ}_{14}\text{H}_{27}\Theta' \\ \text{Ɵ}_{2}\text{H}_{5}'\end{matrix}\right\}\Theta$ auf analoge Weise, wie das laurinsaure Aethyl erhalten, krystallisirt aus Alkohol in grossen, harten Krystallen, die leicht schmelzbar sind.

Vorkommen.

Die Myristinsäure ist als Glycerid ein Bestandtheil des Fettes der Früchte von *Myristica moschata*: der Muskatbutter, ausserdem ist sie im Wallrath, im Cocosnussöl, im Dikabrote (vergl. oben) und im Fett der Insektengattung *Coccus* enthalten. Auch ein Bestandtheil der Kuhbutter wäre sie nach einigen Chemikern.

Palmitylsäure.

Syn. Palmitinsäure.

$$\left.\begin{matrix}\text{Ɵ}_{16}\text{H}_{31}\Theta' \\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left\{\begin{matrix}\text{Ɵ}_{15}\text{H}_{31} \\ \text{Ɵ}\Theta\Theta\text{H}\end{matrix}\right.$$

Typenformel. Structurformel.

Palmitinsäure.

Die Palmitinsäure stellt schöne weisse, büschelförmig vereinigte, sich fettig anfühlende, geruch- und geschmacklose Nadeln dar, schmilzt bei

Digitized by Google

62° C. und erstarrt beim Erkalten in der Form zusammengehäufter, krystallinischer Schuppen. In Wasser, auf dem sie schwimmt, ist sie unlöslich, löslich dagegen in kochendem Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren deutlich sauer. Bei vorsichtigem Erhitzen können kleine Quantitäten unzersetzt verflüchtigt werden.

Die Salze der Palmitinsäure gleichen denen der übrigen Fettsäuren. Die palmitinsauren Alkalien sind in Wasser löslich, werden aber durch einen Ueberschuss von Wasser in freies Alkali und sich ausscheidende saure Salze zerlegt. Auch durch Kochsalz werden die palmitinsauren Alkalien aus der Lösung ausgeschieden.

Von den Aethern der Palmitinsäure ist das palmitinsaure Aethyl, Amyl und Cetyl dargestellt.

Palmitinsaures Cetyl, Palmitinsäure-Cetyläther: $\left.\begin{matrix} \Theta_{16} H_{31} \Theta' \\ \Theta_{16} H_{33}' \end{matrix}\right\} \Theta$, ist der Hauptbestandtheil des Walrathes *Sperma Ceti*, *Cetaceum*, aus dem er durch wiederholtes Umkrystallisiren des käuflichen Walraths rein erhalten werden kann. Auch im Fett der Delphine soll er vorkommen. Derselbe, auch wohl Cetin genannt, stellt weisse, glänzende, geruch- und geschmacklose Blättchen dar, die bei 53° C. schmelzen. In Wasser ist er unlöslich, löslich in kochendem Alkohol, in Aether, Terpentinöl und fetten Oelen. Bei vorsichtigem Erhitzen und Luftabschluss kann er unzersetzt destillirt werden. Weingeistiges Kali zerlegt ihn leicht in palmitinsaures Kali und Cetylalkohol.

Palmitinsäure-Cetyläther ist der Hauptbestandtheil des Walraths.

Vorkommen der Palmitinsäure. Als Glycerid ist die Palmitinsäure ein Bestandtheil fast aller Fette, namentlich ein vorwiegender Bestandtheil der festweichen, salbenartigen und überhaupt der thierischen Fette, so des Menschen- und Schweinefetts, der Kuhbutter, des Hammeltalgs u. s. w.; als freie Palmitinsäure ist sie in altem Palmöl, dem pomeranzengelben, butterartigen Fett aus den grünen Früchten von *Avoira Elaïs* oder *Elaïs Guineensis* aufgefunden, als Palmitinsäure-Cetyläther bildet sie den Hauptbestandtheil des Walraths und als Palmitinsäure-Myricyläther den Hauptbestandtheil des Bienenwachses. Aus dem Cetylalkohol, dessen correspondirende Säure sie ist, wird sie durch Erhitzen mit Natronkalk, aus der Oelsäure durch Schmelzen mit Kalihydrat erhalten.

Vorkommen der Palmitinsäure.

Die in den älteren Lehrbüchern als Cetyl- oder Cetinsäure aufgeführte Säure ist mit der Palmitinsäure identisch, die Margarinsäure aber als ein Gemenge von Palmitinsäure und Stearinsäure erkannt.

Auch das Aldehyd der Palmitinsäure: $C_{16} H_{32} \Theta$, ist dargestellt. Man erhält es bei der Behandlung von Cetylalkohol mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure.

Stearylsäure.

Syn. Stearinsäure, Talgsäure.

$$\left.\begin{matrix} Є_{18}H_{35}Θ' \\ H \end{matrix}\right\}Θ \qquad\qquad \left\{\begin{matrix} Є_{17}H_{35} \\ ЄΘΘH \end{matrix}\right.$$

Typenformel. Structurformel.

Stearinsäure.

Die Stearinsäure stellt eine farblose, glänzende, geschmack- und geruchlose, krystallinische Masse, oder aus heissem Alkohol krystallisirt, silberglänzende, weisse Blättchen und Schuppen dar. Sie schmilzt bei 69,2° C. und erstarrt zu einer wachsartigen krystallinischen Masse. Sie ist unlöslich in Wasser, leichter als dieses, löslich in Alkohol und Aether und röthet in ihren Lösungen Lackmus stark. Kleine Mengen davon können bei Luftabschluss unzersetzt destillirt werden.

Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sich die Stearinsäure in Palmitinsäure, Palmiton und einen öligen Kohlenwasserstoff. Durch Kochen mit Salpetersäure wird sie in mehrere niedrigere Glieder der homologen Säurereihe verwandelt. Bei der Destillation mit Kalk giebt sie das wenig studirte Stearon.

Stearinsaure Salze.

Von den stearinsauren Salzen sind nur die stearinsauren Alkalien in Wasser löslich, die Lösungen schäumen und werden durch viel Wasser in sich ausscheidende saure Salze und in gelöst bleibendes freies Alkali zerlegt. Auch in Weingeist sind die Alkalisalze löslich. Gegen Kochsalz verhalten sich die wässerigen Lösungen wie die der palmitinsauren Alkalien. Die stearinsauren Alkalien sind Hauptbestandtheile unserer Seifen, von denen weiter unten ausführlich die Rede sein wird.

Aether der Stearinsäure.

Die Aether der Stearinsäure werden so wie die der Palmitinsäure dargestellt. Es sind feste krystallinische, leicht schmelzbare Substanzen, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Vorkommen.

Vorkommen der Stearinsäure. Als Glycerid kommt die Stearinsäure in den meisten Fetten vor, namentlich aber fehlt sie in keinem thierischen Fette und macht den vorwiegenden Bestandtheil der Talgarten der Pflanzenfresser, insbesondere des Hammeltalgs aus: daher der Name Talgsäure. Je reicher ein Fett an Talgsäure, desto fester ist es und je mehr darin die Talgsäure gegenüber der Palmitinsäure und Oelsäure zurücktritt, desto weicher oder flüssiger ist es.

Anwendung zu den Stearinkerzen.

Die Stearinsäure wird technisch angewandt. Unsere sogenannten Stearinkerzen bestehen aus Stearinsäure und es gründet sich ihre Anwendung zu Kerzen darauf, dass sie ein Material darstellt, welches alle Vorzüge des Wachses bei viel niedrigerem Preise in sich vereinigt.

Stearinkerzenfabrikation.

In den Stearinkerzen-Fabriken wird die Stearinsäure im Grossen aus Hammelstalg dargestellt. Zu diesem Behufe werden Hammelstalg, oder harte Talgsorten überhaupt mit Kalkmilch verseift, die erhaltene Kalkseife: die Kalksalze der im Talg enthaltenen fetten Säuren, mit Schwefelsäure zersetzt und die so

abgeschiedenen Säuren, ein Gemenge von Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure, eine gelbe halbfeste Masse darstellend, unter die hydraulische Presse zwischen erwarmte Platten gebracht, um die flüssige Oelsäure zu entfernen. Die ausgepresste Masse: im Wesentlichen ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure mit Vorwiegen der ersteren, wird mit Wachs versetzt umgeschmolzen und stellt nun das zur Kerzenfabrikation geeignete Material dar. Es wird geschmolzen in die Kerzenformen gegossen. Den Glanz giebt man den Kerzen durch Ueberfahren mit einem in Weingeist getauchten Lappen. Bevor man der Stearinmasse einen Zusatz von Wachs gab, hat man, um den gleichen Zweck zu erreichen, nämlich zu verhindern, dass die Masse nach dem Schmelzen grob krystallinisch erstarre, etwas Arsenik zugesetzt, ein Verfahren, das in sanitäts-polizeilicher Hinsicht unzulässig ist.

Die Margarinsäure der älteren Lehrbücher ist ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure. Derartige Gemenge haben einen niedrigeren Schmelzpunkt wie die Stearinsäure, ja unter Umständen liegt der Schmelzpunkt selbst unter dem der Palmitinsäure. Bekanntlich findet bei den Metalllegirungen etwas Aehnliches statt.

Die aus dem Bassiaöl, dem durch Auspressen gewonnenen Oele der Samen von *Bassia latifolia*, eines am Himálaya wachsenden Baumes, dargestellte Bassinsäure, sowie die aus den Kokkelskörnern dargestellte Stearophansäure sind mit der Stearinsäure identisch. **Bassin- und Stearophansäure sind mit der Stearinsäure identisch.**

Cerotylsäure.

Syn. Cerotinsäure.

$$\left.\begin{matrix} C_{27}H_{53}O' \\ H \end{matrix}\right\}O \qquad \left\{\begin{matrix} C_{26}H_{53} \\ COOH \end{matrix}\right.$$

Typenformel. Structurformel.

Weisse, wachsartige, krystallinische, bei 78° C. schmelzende Masse, bei Luftabschluss und vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung destillirbar. Unlöslich in Wasser, löslich in kochendem Alkohol und in Aether. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sie sich in feinen Körnern aus. Von den Salzen und Estern dieser Säure gilt alles von den entsprechenden Verbindungen der Stearinsäure Gesagte. **Cerotinsäure**

Diese Säure im freien Zustande macht den in Weingeist löslichen Theil des Bienenwachses aus und ist in Verbindung mit Ceryl als Cerotinsäure-Cerylätber ein Bestandtheil des chinesischen Wachses. Aus dem Cerotylalkohol erhält man sie durch Erhitzen mit Natronkalk: $C_{27}H_{56}O + KHO = C_{27}H_{53}KO_2 + 4H$. **ist ein Bestandtheil des Bienenwachses.**

Melissylsäure.

Syn. Melissinsäure.

$$\left.\begin{matrix} C_{30}H_{59}O' \\ H \end{matrix}\right\}O \qquad \left\{\begin{matrix} C_{29}H_{59} \\ COOH \end{matrix}\right.$$

Typenformel. Structurformel.

Die Melissinsäure erhält man durch Erhitzen des Myricylalkohols mit Natronkalk. Letzterer aber wird aus dem Bienenwachse gewonnen, **Melissinsäure.**

in welchem er nicht als solcher enthalten ist. Das Bienenwachs enthält nämlich unter anderen Bestandtheilen **Palmitinsäure-Myricyläther**, der durch Kali in palmitinsaures Kali und Myricylalkohol übergeführt wird. Dieser, mit Natronkalk erhitzt geht in Melissinsäure über.

Die Melissinsäure gleicht der Cerotinsäure, hat aber einen höheren Schmelzpunkt. Sie schmilzt nämlich bei 88° C.

Weitere wenig studirte Säuren der Reihe.

Ausser diesen Säuren sind noch einige andere Glieder der Reihe dargestellt, aber noch wenig studirt, so die Hyänasäure, $C_{25}H_{50}O_2$, aus dem Inhalte der Analdrüsentaschen der Hyäne (*Hyäna striata*), welcher ein butterartiges Fett darstellt, die Arachinsäure aus dem Fett der Erdnuss: *Arachis hypogaea* und die Behensäure aus dem Behenöl, welches durch Auspressen der Behennüsse, der Samen der *Moringa pterygosperma* gewonnen wird. Die Formel der Arachinsäure ist: $C_{20}H_{40}O_2$, die der Behensäure $C_{22}H_{44}O_2$.

Allgemeiner Weg zur Trennung der Säuren.

Die festen fetten Säuren kommen in den Fetten nie einzeln, sondern immer mehrere gleichzeitig gemengt vor. Wegen der Aehnlichkeit ihrer Eigenschaften ist es schwierig, sie von einander zu trennen und rein darzustellen. Ein Weg ihrer Trennung besteht darin, die betreffenden Fette mit Kali zu verseifen, d. h. die Säuren an Kali zu binden und die Kalisalze durch Chlorwasserstoffsäure zu zerlegen. Die gefällten Säuren werden in Alkohol gelöst und daraus umkrystallisirt. Dabei scheiden sich als die schwerer löslichen, die Säuren mit dem grössten Kohlenstoffgehalt immer zuerst aus, die Säuren mit geringerem Kohlenstoffgehalt dagegen später. Man fährt mit dem Umkrystallisiren fort, bis die Säuren einen constanten Schmelzpunkt zeigen.

Methode der partiellen Fällung.

Eine andere Methode ist die der partiellen Fällung. Die Säuren werden in Alkohol gelöst, Ammoniak bis zur Neutralisation zugesetzt und nun ein Theil der Säuren durch eine alkoholische Lösung von essigsaurer Bittererde gefällt. Hierbei scheiden sich zuerst die Säuren von höchstem Kohlenstoffgehalt ab. Man filtrirt, fällt das Filtrat abermals mit essigsaurer Bittererde und erhält so einen Niederschlag, welcher die Säuren von niederem Moleculargewicht enthält. Diese Niederschläge löst man auf, fällt sie wieder partiell und erhält so immer reineres Material, welches man endlich in Gestalt einer Reihe von Niederschlägen getrennt durch Salzsäure zerlegt und die abgeschiedenen Säuren schliesslich durch Umkrystallisiren aus Alkohol bis zum constanten Schmelzpunkte reinigt.

Die Verbindungen der Alkoholradicale C_nH_{2n+1} und der correspondirenden Säureradicale $C_nH_{2n-1}O$ bilden die vollständigsten heterologen und homologen Reihen der organischen Chemie.

Nachstehendes Schema (S. 250 u. 251) soll nicht nur dies anschaulich machen, sondern auch den Werth der Ordnung der Verbindungen nach solchen Reihen erläutern. Es soll dazu dienen, den Zusammenhang der einer heterologen und einer homologen Reihe angehörenden Substanzen übersichtlich zu machen und gleichzeitig zeigen, wie gerade durch diese Anordnung es möglich wird, nicht nur allein die Existenz bisher noch gar nicht aufgefundener Verbindungen vorherzusagen, sondern wegen der Regelmässigkeiten der Löslichkeitsverhältnisse, der chemischen Charaktere, der Siede- und Schmelzpunkte der Glieder homologer Reihen, sogar die Eigenschaften solcher noch zu entdeckenden Verbindungen im Allgemeinen zu bezeichnen. Wir nehmen in dieses Schema übrigens nur die Haupt-

Digitized by Google

glieder der heterologen Reihen auf. Die in einer Horizontalen liegenden Stoffe bilden die heterologen, die vertical unter einander stehenden die homologen Reihen, die Lücken sind überall angedeutet.

(Siehe das Schema auf den beiden folgenden Seiten.)

Theoretisches.

T h e o r e t i s c h e s. In allen bisher abgehandelten organischen Verbindungen: den Alkoholen, ihren Derivaten, den ihnen entsprechenden Säuren u. s. w. haben wir dieselbe Art der wechselseitigen Bindung der Kohlenstoffatome, jene der einfachen Bindung ((• • • •)(• • • •)) angenommen. Aus dieser Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome, die gewissermaassen eine K e t t e bilden, folgt nothwendig, dass bei Verbindungen mit drei und mehr Atomen Kohlenstoff, die in M i t t e der Kette liegenden Kohlenstoffatome nur z w e i nicht durch den benachbarten Kohlenstoff gesättigte Verwandtschaftseinheiten haben, während die äusseren, die Endglieder der Ketten, deren d r e i haben, z. B.:

Propylhydrür	Butylhydrür	Hexylhydrür
$\text{Є}H_3$ $\text{Є}H_2$ $\text{Є}H_3$	$\text{Є}H_3$ $\text{Є}H_2$ $\text{Є}H_2$ $\text{Є}H_3$	$\text{Є}H_3$ $\text{Є}H_2$ $\text{Є}H_2$ $\text{Є}H_2$ $\text{Є}H_2$ $\text{Є}H_3$

Aus der genaueren Betrachtung der chemischen Umsetzungen solcher Verbindungen, deren chemische Structur unzweifelhaft ist, ergiebt sich, dass die chemischen Veränderungen meist zuerst an einem, am Ende der Kette liegenden Kohlenstoffatome, bei den oben als Beispiel gewählten Verbindungen an einem der beiden M e t h y l g r u p p e n vor sich gehen.

Primäre Alkohole und Säuren.

Wird in der einen oder anderen Methylgruppe des Propylhydrürs, des Butylhydrürs oder des Hexylhydrürs 1 Atom H durch ΘH ersetzt, so entstehen Propyl-, Butyl- und Hexylalkohol:

Propylalkohol	Butylalkohol	Hexylalkohol
$\text{Є}H_3$ $\text{Є}H_2$ $\text{Є}H_2\Theta H$	$\text{Є}H_3$ $\text{Є}H_2$ $\text{Є}H_2$ $\text{Є}H_2\Theta H$	$\text{Є}H_3$ $\text{Є}H_2$ $\text{Є}H_2$ $\text{Є}H_2$ $\text{Є}H_2$ $\text{Є}H_2\Theta H$

Werden die zwei noch übrigen H-Atome derselben Methylgruppe durch Θ ersetzt, so entstehen die fetten Säuren:

Propionsäure	Buttersäure	Capronsäure
$\text{Є}H_3$ $\text{Є}H_2$ $\text{Є}\Theta\Theta H$	$\text{Є}H_3$ $\text{Є}H_2$ $\text{Є}H_2$ $\text{Є}\Theta\Theta H$	$\text{Є}H_3$ $\text{Є}H_2$ $\text{Є}H_2$ $\text{Є}H_2$ $\text{Є}H_2$ $\text{Є}\Theta\Theta H$

Derartig constituirte A l k o h o l e und S ä u r e n werden p r i m ä r e genannt.

Secundäre Alkohole.

S e c u n d ä r e A l k o h o l e ist man übereingekommen solche zu nennen, bei welchen die Vertretung von Wasserstoff durch ΘH nicht an einem Endgliede der Kette, sondern an einem i n d e r M i t t e d e r K e t t e liegenden Kohlen-

Alkohol-radicale	Alkohol	Aether	Chlorür	Hydrür	Sulfür	Mercap-tan	Aminba
Methylreihe	$C\ H_4\ \Theta$	$C_2\ H_6\ \Theta$	$C\ H_3\ Cl$	$C\ H_4$	$C_2\ H_6\ S$	$C\ H_4\ S$	$C\ H_5\ N$
Aethylreihe	$C_2\ H_6\ \Theta$	$C_4\ H_{10}\Theta$	$C_2\ H_5\ Cl$	$C_2\ H_6$	$C_4\ H_{10}S$	$C_2\ H_6\ S$	$C_2H_7\ N$
Propylreihe	$C_3\ H_8\ \Theta$	—	$C_3\ H_7\ Cl$	—	—	—	$C_3H_9\ N$
Butylreihe	$C_4\ H_{10}\Theta$	$C_8\ H_{18}\Theta$	$C_4\ H_9\ Cl$	$C_4\ H_{10}$	—	$C_4\ H_{10}S$	$C_4H_{11}N$
Amylreihe	$C_5\ H_{12}\Theta$	$C_{10}H_{22}\Theta$	$C_5\ H_{11}Cl$	$C_5\ H_{12}$	$C_{10}H_{22}S$	$C_5\ H_{12}S$	$C_5H_{13}N$
Caproylreihe	$C_6\ H_{14}\Theta$	—	$C_6\ H_{13}Cl$	$C_6\ H_{14}$	$C_{12}H_{26}S$	$C_6\ H_{14}S$	$C_6H_{15}N$
Heptylreihe	$C_7\ H_{16}\Theta$	—	$C_7\ H_{15}Cl$	$C_7\ H_{16}$	—	—	$C_7H_{17}N$
Octylreihe	$C_8\ H_{18}\Theta$	$C_{16}H_{34}\Theta$	$C_8\ H_{17}Cl$	$C_8\ H_{18}$	$C_{16}H_{34}S$	—	$C_8H_{19}N$
Pelargylreihe	—	—	$C_9\ H_{19}Cl$	$C_9\ H_{20}$	—	—	$C_9H_{21}N$
Rutylreihe	—	—	$C_{10}H_{21}Cl$	$C_{10}H_{22}$	—	—	—
Unbenannt	—	—	$C_{11}H_{23}Cl$	$C_{11}H_{24}$	—	—	—
Laurylreihe	—	—	$C_{12}H_{25}Cl$	$C_{12}H_{26}$	—	—	—
Cocylreihe	—	—	$C_{13}H_{27}Cl$	$C_{13}H_{28}$	—	—	—
Myrylreihe	—	—	$C_{14}H_{29}Cl$	$C_{14}H_{30}$	—	—	—
Unbenannt	—	—	$C_{15}H_{31}Cl$	$C_{15}H_{32}$	—	—	—
Cetylreihe	$C_{16}H_{34}\Theta$	$C_{32}H_{66}\Theta$	$C_{16}H_{33}Cl$	—	$C_{32}H_{66}S$	$C_{16}H_{34}S$	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
Cerylreihe	$C_{27}H_{56}\Theta$	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
Myrycylreihe	$C_{30}H_{62}\Theta$	—	—	—	—	—	—

Digitized by Google

Säure-radicale	Aldehyd	Säure	Keton	Chlorür	Amid
Formylreihe	—	$\mathrm{C\,H_2\,\Theta_2}$	—	—	—
Acetylreihe	$\mathrm{C_2\,H_4\,\Theta}$	$\mathrm{C_2\,H_4\,\Theta_2}$	$\mathrm{C_3\,H_6\,\Theta}$	$\mathrm{C_2H_3\,\Theta\,Cl}$	$\mathrm{C_2\,H_5\,N\Theta}$
Propionylreihe	$\mathrm{C_3\,H_6\,\Theta}$	$\mathrm{C_3\,H_6\,\Theta_2}$	$\mathrm{C_5\,H_{10}\Theta}$	$\mathrm{C_3H_5\,\Theta\,Cl}$	$\mathrm{C_3\,H_7\,N\Theta}$
Butyrylreihe	$\mathrm{C_4\,H_8\,\Theta}$	$\mathrm{C_4\,H_8\,\Theta_2}$	$\mathrm{C_7\,H_{14}\Theta}$	$\mathrm{C_4H_7\,\Theta\,Cl}$	$\mathrm{C_4\,H_9\,N\Theta}$
Valerylreihe	$\mathrm{C_5\,H_{10}\Theta}$	$\mathrm{C_5\,H_{10}\Theta_2}$	$\mathrm{C_9\,H_{18}\Theta}$	$\mathrm{C_5H_9\,\Theta\,Cl}$	$\mathrm{C_5\,H_{11}N\Theta}$
Capronylreihe	$\mathrm{C_6\,H_{12}\Theta}$	$\mathrm{C_6\,H_{12}\Theta_2}$	$\mathrm{C_{11}H_{22}\Theta}$	—	—
Oenanthylreihe	$\mathrm{C_7\,H_{14}\Theta}$	$\mathrm{C_7\,H_{14}\Theta_2}$	$\mathrm{C_{13}H_{26}\Theta}$	—	$\mathrm{C_7\,H_{15}N\Theta}$
Caprylreihe	—	$\mathrm{C_8\,H_{16}\Theta_2}$	$\mathrm{C_{15}H_{30}\Theta}$	—	—
Pelargonylreihe	—	$\mathrm{C_9\,H_{18}\Theta_2}$	$\mathrm{C_{17}H_{34}\Theta}$	$\mathrm{C_9H_{17}\Theta\,Cl}$	—
Caprinylreihe	—	$\mathrm{C_{10}H_{20}\Theta_2}$	—	—	$\mathrm{C_{10}H_{21}N\Theta}$
—	—	—	—	—	—
Laurylreihe	—	$\mathrm{C_{12}H_{24}\Theta_2}$	$\mathrm{C_{23}H_{46}\Theta}$	—	—
—	—	—	—	—	—
Myristylreihe	—	$\mathrm{C_{14}H_{28}\Theta_2}$	$\mathrm{C_{27}H_{54}\Theta}$	—	—
—	—	—	—	—	—
Palmitylreihe	$\mathrm{C_{16}H_{32}\Theta}$	$\mathrm{C_{18}H_{32}\Theta_2}$	$\mathrm{C_{31}H_{62}\Theta}$	—	—
—	—	—	—	—	—
Stearylreihe	—	$\mathrm{C_{18}H_{36}\Theta_2}$	—	—	—
—	—	—	—	—	—
Arachylreihe	—	$\mathrm{C_{20}H_{40}\Theta_2}$	—	—	—
—	—	—	—	—	—
Behenylreihe	—	$\mathrm{C_{22}H_{44}\Theta_2}$	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
Hyänylreihe	—	$\mathrm{C_{25}H_{50}\Theta_2}$	—	—	—
—	—	—	—	—	—
Cerotylreihe	—	$\mathrm{C_{27}H_{54}\Theta_2}$	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
Melissylreihe	—	$\mathrm{C_{30}H_{60}\Theta_2}$	—	—	—

stoffatome erfolgt. Derartige Alkohole sind der Isopropylalkohol und das Isobutylalkohol:

Isopropylalkohol	Isobutylalkohol
$\begin{cases} C H_3 \\ C H \Theta H \\ C H_3 \end{cases}$	$\begin{cases} C H_3 \\ C H_2 \\ C H \Theta H \\ C H_3 \end{cases}$

Es liegt in ihrer Structur, dass derartige Alkohole (Pseudoalkohole) keine eigenthümlichen Säuren liefern können, denn an dem Gliede der Kette, an welchem sich das Hydroxyl befindet, sind keine zwei H-Atome mehr, die durch Θ vertreten werden könnten. Sie liefern bei der Oxydation Acetone.

Tertiäre Alkohole.

Tertiäre Alkohole nennt man mit primären Alkoholen isomere Verbindungen, deren Constitution eine von obiger ganz abweichende ist. Von den vier Verwandtschaftseinheiten eines Kohlenstoffatoms sind drei durch drei Atome Kohlenstoff gesättigt, von welchen jedes 3 H-Atome in die Verbindung einführt, also mit drei Methylgruppen in Verbindung, während an die vierte Verwandtschaftseinheit das Hydroxyl gebunden ist. Ein solcher Alkohol ist das Trimethyl-Carbinol, dessen Structur folgendermaassen versinnlicht werden kann:

$$C \begin{cases} C H_3 \\ C H_3 \\ C H_3 \\ \Theta H \end{cases}$$ oder graphisch:

Secundäre und tertiäre Säuren.

Secundäre und tertiäre Säuren endlich nennt man solche Säuren, welche aus primären Säuren durch Substitution des Wasserstoffs der darin enthaltenen Alkoholradicale durch abermals Alkoholradicale entstehen, z. B.:

$\begin{cases} C H(C H_3)_2 \\ C \Theta \Theta H \end{cases}$	$\begin{cases} C(C H_3)_3 \\ C \Theta \Theta H \end{cases}$
Dimethylessigsäure (Pseudobuttersäure) Secundäre Säure	Trimethylessigsäure Tertiäre Valeriansäure

Vergl. S. 214.

Anhang.

Wachsarten.

Unter Wachs versteht man verschiedene, theils dem Thier- und theils dem Pflanzenreiche entstammende Substanzen, welche theils Gemenge von Alkoholen und zusammengesetzten Aetherarten der höheren Glieder der festen eigentlichen Fettsäuren sind, theils aber auch freie fette Säuren enthalten. In ihrem allgemeinen Verhalten nähern sie sich den weiter unten abzuhandelnden Fetten, unterscheiden sich davon aber in ihrem chemischen Charakter wesentlich.

Digitized by Google

Ihre allgemeinen Eigenschaften sind folgende: Feste oder festweiche, zum Theil ungefärbte, zum Theil gefärbte Materien, brüchig in der Kälte, in gelinder Wärme weich, knetbar, klebend, unter 100° C. schmelzend, von eigenthümlichem Glanze, leichter als Wasser, unlöslich darin, schwer oder unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in Aether. Brennbar und mit leuchtender Flamme brennend. Sie sind nichtflüchtig und werden, an der Luft erhitzt, zersetzt. Allgemeine Eigenschaften.

Wir zählen zu den Wachsarten und führen als solche auf:

Walrath. Cetaceum. Sperma Ceti. Wird aus dem in den Höhlen der Schädelknochen verschiedener Wale (namentlich Physeter- und Delphinusarten) vorkommenden Oel erhalten. Indem man dieses Oel einige Zeit an der Luft stehen lässt, scheidet sich der Walrath aus. Durch Auspressen, Erwärmen mit verdünnter Kalilauge und Auskochen mit Wasser wird er gereinigt. Walrath.

Geruch- und geschmacklose, weisse, glänzende und durchscheinende krystallinisch-blätterige Masse, bei 53° C. schmelzend. Seine sonstigen Eigenschaften sind die allgemeinen der Wachsarten einerseits und die des palmitinsauren Cetyls (siehe Seite 245), seines Hauptbestandtheils, andererseits. Er wird in der Pharmacie und zur Fabrikation von Kerzen angewendet. sein wesentlicher Bestandtheil ist Palmitinsäure-Cetyläther.

Bienenwachs. Dasselbe bildet bekanntlich die Substanz der Bienenzellen und ist daher ein Secret der Bienen. Um es zu gewinnen, presst man den Honig aus und schmilzt den Rückstand in kochendem Wasser. Um es weiss zu erhalten, wird es an der Sonne oder durch Chlor gebleicht. Es besteht aus einem in kochendem Weingeist löslichen und einem darin unlöslichen Theile. Ersterer besteht fast ganz aus Cerotinsäure, letzterer aus Palmitinsäure-Myricyläther. Es findet in der Technik und Pharmacie vielfache Anwendung. Bienenwachs, seine Bestandtheile sind Cerotinsäure und Palmitinsäure-Myricyläther.

Chinesisches Insecten-Wachs. Secret einer Coccusart, *Coccus Pe-la Wcstr.*, auf den Zweigen von *Fraxinus chinensis*, welcher zu dem Zwecke in China cultivirt wird. Sein Hauptbestandtheil ist Cerotinsäure-Ceryläther. Chinesisches Insecten-Wachs, enthält Cerotinsäure-Ceryläther.

Sonstige in ihrem chemischen Verhalten noch nicht näher studirte Wachsarten sind: Sonstige Wachsarten.

Andaquiewachs. Stammt von einer Biene aus Nordamerika und wird dort zur Bereitung von Lackmus gebraucht.

Palmwachs. Durch Abschaben der Rinde von *Ceroxylon Andicola*, Schmelzen in Wasser und Auspressen gewonnen.

Carnaubawachs. Schwitzt aus den Blättern einer in Brasilien wachsenden Palmart, der *Copernicia cerifera*, aus.

Zuckerrohrwachs. Aus dem Zuckerrohr, *Saccharum officinarum*, gewonnen.

Chlorophyllwachs. Das Chlorophyll, den grünen Farbstoff der Blätter in den Pflanzen begleitend.

Einatomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

Zweite Reihe.

Allgemeine Formel

Alkohole	Säuren
$\left.\begin{matrix}\text{Є}_n\,\text{H}_{2n-1}{}' \\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_n\,\text{H}_{2n-3}\Theta' \\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta$

Allgemeine Betrachtungen.

Die in diesen Alkoholen und Säuren angenommenen einwerthigen Radicale sind nachstehende:

Alkoholradicale:	Säureradicale:	
Vinyl $\text{Є}_2\,\text{H}_3{}'$	—	
Allyl $\text{Є}_3\,\text{H}_5{}'$	Acryl	$\text{Є}_3\,\text{H}_3\,\Theta'$
—	Crotonyl	$\text{Є}_4\,\text{H}_5\,\Theta'$
—	Angelycyl	$\text{Є}_5\,\text{H}_7\,\Theta'$
—	Pyroterebyl	$\text{Є}_6\,\text{H}_9\,\Theta'$
—	Damalyl	$\text{Є}_7\,\text{H}_{11}\,\Theta'$
—	Cimicyl	$\text{Є}_{15}\,\text{H}_{27}\,\Theta'$
—	Hypogaeyl	$\text{Є}_{16}\,\text{H}_{29}\,\Theta'$
—	Oleyl	$\text{Є}_{18}\,\text{H}_{33}\,\Theta'$
—	Balaenyl	$\text{Є}_{19}\,\text{H}_{35}\,\Theta'$
—	Erucyl	$\text{Є}_{22}\,\text{H}_{41}\,\Theta'$

Wie man sieht, sind nur zwei Alkoholradicale der Reihe bekannt, während die Säureradicale eine grössere homolge Reihe bilden. Aber auch die Verbindungen des Radicals Vinyl sind noch wenig gekannt.

Von dem Allyl dagegen sind zahlreiche Verbindungen, welche die Hauptglieder der heterologen Alkoholderivate umfassen, dargestellt.

Wie man bemerkt, enthalten die hieher gehörigen Verbindungen bei gleichem Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt wie die Alkohole der Methyl- und die Säuren der Fettsäurereihe um 2 Atome Wasserstoff weniger, sie werden daher auch wohl als wasserstoffärmere Verbindungen bezeichnet. Theoretisches.

Nimmt man in diesen Radicalen den Kohlenstoff in einfacher Bindung an, d. h. so, dass je zwei Kohlenstoffatome sich mit je einer Verwandtschaftseinheit gegenseitig binden, so erschienen diese Radicale eigentlich als dreiwerthig, wie nachstehende graphische Darstellung erläutert:

C_2H_3 = Vinyl $\qquad$ C_3H_5 = Allyl

und in der That erscheinen Atomgruppen von der Zusammensetzung: C_2H_3, C_3H_5, unter Umtsänden dreiwerthig. Allein in den hieher gehörigen Verbindungen fungiren sie ganz entschieden einwerthig. Man könnte sich dadurch veranlasst sehen, die Kohlenstoffatome in doppelter Bindung, wenigstens theilweise anzunehmen, z. B.:

Vinyl $\qquad$ Allyl $\qquad$ Acryl

Damit steht aber wieder nicht im Einklange, dass es eine die hierher gehörigen Verbindungen ganz besonders charakterisirende Eigenschaft ist, sich sehr leicht direct mit 2 Atomen H und mit 2 Atomen Br zu vereinigen, so dass es scheint, als ob diese Radicale und ihre Verbindungen noch zwei ungesättigte Verwandtschaftseinheiten enthielten. Nimmt man diese Hypothese an, so muss man hier, wie bei den Radicalen der ersten Reihe, eine einfache Bindung des Kohlenstoffatoms voraussetzen, wo aber dann zahlreiche Isomeriefälle vorauszusehen sind. Es sind dann für das erste Glied der Säurereihe, die Acrylsäure, nicht weniger wie drei Isomeriefälle möglich, die in nachstehenden Structurformeln ihren Ausdruck finden:

I.	II.	III.
CH_2 .	CH . .	CH_3
CH .	CH_2	C . .
$COOH$	$COOH$	$COOH$

worin die Punkte die ungesättigten Verwandtschaftseinheiten bedeuten. Für die höheren Glieder werden die möglichen Isomeriefälle natürlich noch zahlreicher. Obgleich nun aber Isomeriefälle in dieser Säurereihe reichlich vorkommen, so ist doch ihre Constitution nicht mit einiger Sicherheit ermittelt, wie denn auch über die Structur der sogenannten ungesättigten Verbindungen Uebereinstimmung nicht erzielt ist. Die Theorie der ungesättigten oder lückenhaften Verbindungen verliert jedoch mehr und mehr an Anhängern; enthalten aber die hierher gehörigen Verbindungen wirklich keine freien Verwandtschaftseinheiten, so kann man ihr Verhalten gegen Wasserstoff und gegen Brom nur dadurch erklären, dass man annimmt, es fänden im Augenblicke der Einwirkung dieser Elemente moleculare Umlagerungen statt.

Digitized by Google

Säuren der Oelsäuregruppe.

Die hierher gehörigen **Säuren** der sogenannten **Oelsäuregruppe** sind folgende:

Acrylsäure	$C_3 H_4 O_2$
Crotonsäure	$C_4 H_6 O_2$
Angelicasäure	$C_5 H_8 O_2$
Pyroterebinsäure	$C_6 H_{10} O_2$
Damalursäure	$C_7 H_{12} O_2$
Cimicinsäure	$C_{15} H_{28} O_2$
Hypogaeasäure	$C_{16} H_{30} O_2$
Oelsäure	$C_{18} H_{34} O_2$
Doeglingsäure	$C_{19} H_{36} O_2$
Erucasäure	$C_{22} H_{42} O_2$

Allgemeiner Charakter derselben.

Als Typus der Reihe wird die **Oelsäure** angesehen, die das beststudirte Glied derselben ist und einen wesentlichen Bestandtheil der Fette, namentlich der flüssigen (fetten Oele) ausmacht. Die höheren Glieder der Reihe stehen überhaupt zu den Fetten in einer ähnlichen Beziehung wie die eigentlichen Fettsäuren, d. h. sie sind als Bestandtheile gewisser Fette nachgewiesen, während die niedrigeren Glieder eigenthümliche Bildungsweisen haben.

Die Säuren der Oelsäuregruppe sind theils fest, theils flüssig und dann ölartig, die festen sind sämmtlich leicht schmelzbar, die flüssigen theils flüchtig, theils nichtflüchtig. In ihren Verbindungsverhältnissen gleichen sie den eigentlichen fetten Säuren.

Nach ihren Bildungsweisen und ihren Zersetzungen können die Säuren der Oelsäuregruppe betrachtet werden als die correspondirenden Säuren einer Classe von Alkoholen, die sich aus, dem ölbildenden Gase polymeren, Kohlenwasserstoffen durch Aufnahme von 1 At. O bilden. So giebt

$$\underset{\text{Propylen}}{C_3H_6} + O = \underset{\text{Allyalkohol}}{C_3H_6O} \quad \underset{\text{Säure}}{\text{corresp.}} \quad \underset{\text{Acrylsäure}}{C_3H_4O_2}$$

Bildungsweisen.

Die Gemeinsamkeit der Bildungsweisen, welche wir bei den fetten Säuren beobachteten, fehlt hier durchaus. Nur zwei derselben können aus ihren Alkoholen resp. ihren Aldehyden durch Oxydation erhalten werden: die Acrylsäure aus Allylalkohol und aus Acrolein (ihrem Aldehyde), die Angelikasäure aus ihrem Aldehyde. Der bei den fetten Säuren so allgemeine Weg, dieselbe aus den Cyanverbindungen der Alkoholradicale durch Behandlung mit Kalilauge zu gewinnen, führt nur für die Crotonsäure zum Ziele, welche aus Allylcyanür erhalten werden kann. Glatte Synthesen dieser Säuren endlich sind ebenfalls noch nicht durchgeführt.

Nach gewissen Umsetzungen dieser Säuren kann man dieselben betrachten als fette Säuren, in welchen 1 At. H durch das Radical **Vinyl** C_2H_3 ersetzt wäre. So wäre die Acrylsäure:

$C\begin{Bmatrix} H \\ C_2H_3 \end{Bmatrix}O_2$, d. h. **Ameisensäure**, in der 1 At. H durch C_2H_3 ersetzt ist.

Digitized by Google

Die Angelicasäure:

$C_3\left\{\begin{matrix}H_5\\ C_2H_3\end{matrix}\right\}\Theta_2$, d. h. Propionsäure, in der 1 At. H durch C_2H_3 substituirt ist.

Die Oelsäure:

$C_{16}\left\{\begin{matrix}H_{31}\\ C_2H_3\end{matrix}\right\}\Theta_2$, d. h. Palmitinsäure, in der 1 At. H durch C_2H_3 vertreten erscheint

u. s. w.

Diese Anschauung findet darin eine Stütze, dass in der That bei der Behandlung mit schmelzendem Kalihydrat alle hierher gehörigen Säuren in Essigsäure, die sich durch Oxydation des Radicals C_2H_3 bilden kann und in eine andere Säure der Reihe der fetten Säuren, unter gleichzeitigem Freiwerden von Wasserstoff spaltet.

So zerfällt die Oelsäure unter Aufnahme von $2\,H_2\Theta$ in Palmitinsäure, Essigsäure und Wasserstoff:

$$\underset{\text{Oelsäure}}{C_{18}H_{34}\Theta_2} + 2\,H_2\Theta = \underset{\text{Palmitinsäure}}{C_{16}H_{32}\Theta_2} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4\Theta_2} + 2\,H$$

Die Pyroterebinsäure in Essigsäure und Buttersäure und Wasserstoff:

$$\underset{\text{Pyroterebinsäure}}{C_6H_{10}\Theta_2} + 2\,H_2\Theta = \underset{\text{Buttersäure}}{C_4H_8\Theta_2} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4\Theta_2} + 2\,H$$

Die Angelicasäure in Propionsäure und Essigsäure und Wasserstoff:

$$\underset{\text{Angelicasäure}}{C_5H_8\Theta_2} + 2\,H_2\Theta = \underset{\text{Propionsäure}}{C_3H_6\Theta_2} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4\Theta_2} + 2\,H$$

Die Acrylsäure in Ameisensäure und Essigsäure und Wasserstoff:

$$\underset{\text{Acrylsäure}}{C_3H_4\Theta_2} + 2\,H_2\Theta = \underset{\text{Ameisensäure}}{CH_2\Theta_2} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4\Theta_2} + 2\,H$$

Die Crotonsäure dagegen liefert 2 Mol. Essigsäure und Wasserstoff:

$$\underset{\text{Crotonsäure}}{C_4H_6\Theta_2} + 2\,H_2\Theta = \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4\Theta_2 + C_2H_4\Theta_2} + 2\,H$$

u. s. w.

Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten der Säuren der Oelsäuregruppe zu Wasserstoff und zu Brom. Mit beiden Elementen vereinigen sie sich direct; so verbindet sich die Angelicasäure mit 2 Atomen Brom direct ohne Substitution zu einer bromhaltigen Säure: $C_5H_8\Theta_2 + 2\,Br. = C_5H_8Br_2\Theta_2$ und so nimmt Acrylsäure mit Natriumamalgam zusammengebracht, 2 At. H auf und verwandelt sich in Propionsäure: *Sie verbinden sich direct mit Wasserstoff und mit Brom*

$$\underset{\text{Acrylsäure}}{C_3H_4\Theta_2} + 2\,H = \underset{\text{Propionsäure}}{C_3H_6\Theta_2}$$

Man kann demnach aus der Oelsäurereihe in die Reihe der Fettsäuren übergehen.

Umgekehrt können aber auch die Fettsäuren in Säuren der Oelsäure-

Digitized by Google

gruppe verwandelt werden: so geht Monojodpropionsäure beim Erhitzen unter Austritt von HJ in Acrylsäure über:

$$\underset{\text{Jodpropionsäure}}{\Theta_3 H_5 J \Theta_2} - HJ = \underset{\text{Acrylsäure}}{\Theta_3 H_4 \Theta_2}$$

Aus der Oelsäurereihe kann man auch von den Bromsubstitutionsproducten in die Fettsäurereihe gelangen. So giebt Monobromcrotonsäure mit Natriumamalgam behandelt, Buttersäure:

$$\underset{\text{Bromcrotonsäure}}{\Theta_4 H_5 Br \Theta_2} + 4H = \underset{\text{Buttersäure}}{\Theta_4 H_8 \Theta_2} + HBr$$

a. Verbindungen der Alkoholradicale.

Vinylverbindungen.

Radical: Vinyl $\Theta_2 H_3'$.

Von diesem Radicale sind uur sehr wenige Verbindungen mit Sicherheit bekannt und auch diese sehr unvollkommen studirt. Den

Vinylalko-hol u. seine Derivate.

Vinylalkohol: $\left.\begin{matrix}\Theta_2 H_3' \\ H\end{matrix}\right\}\Theta$, erhält man, indem man Acetylen mit Schwefelsäurehydrat behandelt, wobei sich beide Verbindungen zu Vinylschwefelsäure vereinigen und Destillation der Vinylschwefelsäure mit Wasser:

$$\underset{\text{Acetylen}}{\Theta_2 H_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{\left.\begin{matrix}S\Theta_2'' \\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2} = \underset{\text{Vinylschwefelsäure}}{\left.\begin{matrix}S\Theta_2'' \\ \Theta_2 H_3'.H\end{matrix}\right\}\Theta_2}$$

und

$$\underset{\text{Vinylschwefelsäure}}{\left.\begin{matrix}S\Theta_2'' \\ \Theta_2 H_3'.H\end{matrix}\right\}\Theta_2} + \underset{\text{Wasser}}{\left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}\Theta} = \underset{\text{Vinylalkohol}}{\left.\begin{matrix}\Theta_2 H_3' \\ H\end{matrix}\right\}\Theta} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{\left.\begin{matrix}S\Theta_2'' \\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2}$$

Der Vinylalkohol wird als eine farblose, eigenthümlich reizend riechende Flüssigkeit beschrieben, die etwas unter 100° siedet und sich in 10 bis 15 Thln. Wasser löst.

Von weiteren Vinylverbindungen sind einige Ammoniumderivate und Jodvinyl: $\Theta_2 H_3 J$, dargestellt.

Allylverbindungen.

Radical: Allyl $\Theta_3 H_5'$.

Allylalkohol.

$$\underset{\text{Typenformel.}}{\left.\begin{matrix}\Theta_3 H_5' \\ H\end{matrix}\right\}\Theta} \qquad \left\{\begin{matrix}\Theta H_2 \\ \| \\ \Theta H \\ \Theta H_2 \Theta H\end{matrix}\right. \quad \text{oder} \quad \left\{\begin{matrix}\Theta H_2 . \\ \Theta H . \\ \Theta H_2 \Theta H\end{matrix}\right.$$

Structurformeln.

Allyl-alkohol.

Farblose stechend riechende Flüssigkeit von geistigem brennendem Geschmack, mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen misch-

bar. Der Allylalkohol siedet bei 103° C., ist sehr brennbar und brennt mit stark leuchtender Flamme. Mit 2 At. Brom verbindet er sich direct; durch Wasserstoff, *in statu nascendi* verwandelt er sich in Isopropylalkohol: $C_3H_6\Theta + 2H = C_3H_8\Theta$.

Der Allylalkohol oxydirt sich mit Platinmohr in Berührung, oder durch andere oxydirende Agentien sehr rasch zu Acrylaldehyd und Acrylsäure. Schwefelsäure verbindet sich damit zu Allylschwefelsäure. Kalium und Natrium greifen den Allylalkohol lebhaft an und geben Kalium- und Natriumallylat.

Es besitzt sonach der Allylalkohol alle wesentlichen Eigenschaften eines Alkohols.

Man erhält den Allylalkohol durch Zersetzung des Oxalsäure-Allyläthers durch Ammoniakgas, wobei neben Allylalkohol Oxamid gebildet wird: **Darstellung.**

$$\left.\begin{matrix}C_2\Theta_2''\\(C_3H_5')_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 = \left.\begin{matrix}H_2\\C_2\Theta_2''\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + \left.\begin{matrix}(C_3H_5')_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

Oxalsäureallyläther — Oxamid — 2 Mol. Allylalkohol

Allyläther: $\left.\begin{matrix}C_3H_5'\\C_3H_5'\end{matrix}\right\}\Theta$.

Farblose, durchdringend riechende, zwischen 85° und 88° C. siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. **Allyläther.**

Das Allyloxyd oder der Allyläther wurde in verschiedener Weise dargestellt. So aus dem Allylsulfocyanür: dem ätherischen Senföl durch Erhitzen desselben mit Natronkalk, durch Einwirkung von Allyljodür auf Kaliumallylat:

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5'\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_3H_5'\\K\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}K\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_3H_5'\\C_3H_5'\end{matrix}\right\}\Theta$$

endlich durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Allyljodür.

Indem man Allyljodür mit Kalium-Aethylat, -Amylat, -Phenylat zusammenbringt, erhält man die gemischten Aether: **Gemischte Allyläther.**

Allyläthyläther, $\left.\begin{matrix}C_3H_5'\\C_2H_5'\end{matrix}\right\}\Theta$ Allylamyläther, $\left.\begin{matrix}C_3H_5'\\C_5H_{11}'\end{matrix}\right\}\Theta$ Allylphenyläther: $\left.\begin{matrix}C_3H_5'\\C_6H_5'\end{matrix}\right\}\Theta$

Zusammengesetzte Aether und Aethersäuren des Allyls.

Es sind mehrere dieser Verbindungen dargestellt; da sie aber vorläufig ein praktisches Interesse nicht darbieten, so wird es genügen, sie mit Angabe ihrer Formel aufzuzählen: **Zusammengesetzte Aether und Aethersäuren des Allyls.**

Allylschwefelsäure $\left.\begin{matrix}S\Theta_2''\\H.C_3H_5'\end{matrix}\right\}\Theta_2$ Oxalsaures Allyl $\left.\begin{matrix}C_2\Theta_2''\\(C_3H_5')_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ Essigsaures Allyl $\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta'\\C_3H_5'\end{matrix}\right\}\Theta$

Buttersaures Allyl $\left.\begin{matrix}C_4H_7\Theta'\\C_3H_5'\end{matrix}\right\}\Theta$ Valeriansaures Allyl $\left.\begin{matrix}C_5H_9\Theta'\\C_3H_5'\end{matrix}\right\}\Theta$ Benzoësaures Allyl $\left.\begin{matrix}C_7H_5\Theta'\\C_3H_5'\end{matrix}\right\}\Theta$

Cyansaures Allyl und kohlensaures Allyl sind ebenfalls dargestellt.

Allylchlorür.

Allylchlorür: $\left.\begin{matrix} C_3H_5' \\ Cl \end{matrix}\right\}$. Zwischen 44° bis 45° siedende Flüssigkeit von 0,934 specif. Gewicht (bei 0°), welche durch alkoholische Kalilösung unter Abscheidung von Chlorkalium Allyläthyläther liefert.

Man erhält Allylchlorür durch Behandlung von oxalsaurem Allyl mit einer alkoholischen Lösung von Chlorcalcium, wobei sich oxalsaures Calcium abscheidet. Auch durch Einwirkung von Allyljodür auf eine alkoholische Lösung von Quecksilberchlorid, sowie von Chlorphosphor auf Allylalkohol wird es erhalten.

Allyljodür: $\left.\begin{matrix} C_3H_5' \\ J \end{matrix}\right\}$.

Allyljodür.

Farblose Flüssigkeit von zuerst ätherartigem, hintennach lauchartigem Geruch, bei 101° C. siedend. Unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether. Mit Quecksilber geschüttelt verwandelt es sich in Krystalle von Quecksilberallyljodür: C_3H_5HgJ. Bei der Behandlung mit Jodwasserstoff geht es in Isopropyljodür über: $C_3H_5J + 2HJ = C_3H_7J + 2J$. Man kann demnach aus der Allylreihe in die Isopropylreihe gelangen.

Man erhält das Allyljodür durch Behandlung des Allylalkohols mit Jodphosphor; leichter aber noch durch Einwirkung von Jodphosphor auf Glycerin.

Das Allyljodür ist der Ausgangspunkt für die Darstellung der meisten übrigen Allylverbindungen, so des Allyläthers, der zusammengesetzten Allyläther und des Allyls selbst.

Allylbromür und Chlorür.

Auch **Allylbromür**, $\left.\begin{matrix} C_3H_5' \\ Br \end{matrix}\right\}$, ist dargestellt, aber nur wenig studirt.

Allylsulfür: $\left.\begin{matrix} C_3H_5' \\ C_3H_5' \end{matrix}\right\}S$.

Allylsulfür

Leichtes, klares, schwach gelb gefärbtes Oel von durchdringendem Geruch nach Knoblauch. Siedet bei 140° C., schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Das Schwefelallyl verbindet sich mit Quecksilberchlorid zu einer Doppelverbindung, die wahrscheinlich aus Schwefelallyl-Schwefelquecksilber und aus Allylchlorür-Chlorquecksilber besteht. Eine ähnliche Verbindung bildet es mit Chlorplatin. Mit salpetersaurem Silberoxyd giebt es Schwefelsilber und eine schön krystallisirte Doppelverbindung von Allyloxyd mit salpetersaurem Silberoxyd.

ist der Hauptbestandtheil des Knoblauchöls,

Das Allylsulfür ist der Hauptbestandtheil des Knoblauchöls, welches durch Destillation der Zwiebeln des Knoblauchs: *Allium sativum*, mit Wasser gewonnen wird.

Durch Rectification, zuletzt über metallisches Kalium, wird das Knoblauchöl gereinigt, und hat dann die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Allylsulfürs. Künstlich erhält man es durch Behandlung von Allyljodür mit einfach Schwefelkalium.

Digitized by Google

Das Allylsulfür oder Knoblauchöl kann auch aus dem ätherischen Senföl: Allylrhodanür, gewonnen werden, und zwar durch Destillation des letzteren mit Schwefelkalium. Es bildet sich dabei Allylsulfür und Rhodankalium: kann auch aus dem ätherischen Senföl dargestellt werden,

$$2\left.\begin{matrix}C_3H_5{}'\\ CN'\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}K\\ K\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}C_3H_5{}'\\ C_3H_5{}'\end{matrix}\right\}S + 2\left.\begin{matrix}CN'\\ K\end{matrix}\right\}S$$

2 Mol. Allylrhodanür — Schwefelkalium — Allylsulfür — 2 Mol. Rhodankalium

Umgekehrt kann man das Knoblauchöl in Senföl überführen, wenn man die Quecksilberverbindung des Jodallyls mit Rhodankalium erhitzt. Weiter unten werden wir das Senföl näher ins Auge fassen. so wie auch Knoblauchöl in Senföl künstlich übergeführt werden kann.

Allylmercaptan; Allylsulfhydrat: $\left.\begin{matrix}C_3H_5{}'\\ H\end{matrix}\right\}S$.

Flüchtiges, penetrant riechendes, bei 90° C. siedendes Oel. Verhält sich gegen Quecksilberoxyd analog allen übrigen Mercaptanen. Das Allylmercaptid stellt perlmutterglänzende Schuppen dar. Durch concentrirte Salpetersäure wird das Allylmercaptan in eine schwefelhaltige Säure verwandelt. Allylmercaptan.

Bildet sich, indem man Allyljodür, statt auf einfach Schwefelkalium auf Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium einwirken lässt.

Von weiteren Allylverbindungen zählen wir hier auf: Ammoniak- und Ammoniumbasen des Allyls.

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5{}'\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}C_3H_5{}'\\ C_3H_5{}'\\ C_3H_5{}'\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}C_3H_5{}'\\ C_3H_5{}'\\ C_3H_5{}'\\ C_3H_5{}'\\ HO\end{matrix}\right\}N$$

Allylamin — Triallylamin — Allyliumhydroxyd

Auch Arsen- und Quecksilberverbindungen des Allyls sind dargestellt; ferner:

Diallyl: $\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\ C_3H_5\end{matrix}\right.$. Sehr flüchtige, gleichzeitig nach Aether und Meerrettig riechende Flüssigkeit, bei 59° siedend und von 0,68 specif. Gewicht, die, angezündet, mit leuchtender Flamme brennt. Vereinigt sich direct mit Jodwasserstoff zu den Verbindungen C_6H_{10} 2 HJ und C_6H_{10} HJ. Man erhält Diallyl durch Einwirkung von Natrium auf Allyljodür, ebenso und leichter aber bei der trockenen Destillation von Quecksilberallyljodür, C_3H_5HgJ, und zwar nach der Gleichung:

$$2(C_3H_5HgJ) = Hg + HgJ_2 + C_6H_{10}$$

b. Verbindungen der Säureradicale.

Acrylverbindungen.

Radical Acryl: C_3H_3O'.

Von ihnen sind nur Säure und Aldehyd bekannt.

Acrylsäure.

$$\left.\begin{matrix} C_3H_3O' \\ H \end{matrix}\right\}O \qquad \left\{\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ COOH \end{matrix}\right. \quad \text{oder} \quad \left\{\begin{matrix} CH_2\,. \\ CH\,. \\ COOH \end{matrix}\right.$$

Typenformel. Wahrscheinliche Structurformeln.

Acrylsäure. Wasserhelle Flüssigkeit von stechend saurem, entfernt an Essigsäure erinnerndem Geruch und Geschmack, wenig über 100° C. siedend, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Verbindet sich direct mit 2 At. Brom zu einer bromhaltigen sehr unbeständigen Säure. Durch Schmelzen mit Kalihydrat und bei der Behandlung mit anderen oxydirenden Agentien geht die Acrylsäure unter Entwickelung von Wasserstoff in Ameisensäure und Essigsäure über:

$$\underset{\text{Acrylsäure}}{C_3H_4O_2} + 2\,H_2O = \underset{\text{Ameisensäure}}{CH_2O_2} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2} + 2\,H$$

Acrylsaure Salze. Mit den Basen bildet die Acrylsäure neutrale, sehr leicht lösliche Salze, die zum grössten Theile nur schwierig krystallisirt zu erhalten sind und beim Erhitzen auf 100° C. bereits einen Theil ihrer Säure verlieren. Das acrylsaure Silber bildet weisse glänzende Nadeln, die sich beim Erwärmen auf 100° C. schwärzen und stärker erhitzt verpuffen.

Behandelt man die Acrylsäure mit Natriumamalgam, so geht sie in Propionsäure über:

$$\underset{\text{Acrylsäure}}{C_3H_4O_2} + 2\,H = \underset{\text{Propionsäure}}{C_3H_6O_2}$$

Bildung der Acrylsäure. Die Acrylsäure bildet sich bei der Oxydation des Allylalkohols, dessen eigenthümliche Säure sie ist, nach der für alle analoge Umsetzungen geltenden Gleichung:

$$\underset{\text{Allylalkohol}}{C_3H_6O} + O = H_2O + \underset{\text{Acrylaldehyd}}{C_3H_4O}$$

$$\underset{\text{Acrylaldehyd}}{C_3H_4O} + O = \underset{\text{Acrylsäure}}{C_3H_4O_2}$$

Am leichtesten erhält man sie durch Behandlung des Acroleïns (Acrylaldehyds) mit Silberoxyd, wobei sich unter Abscheidung von Silber acrylsaures Silberoxyd bildet, sodann Zersetzung des letzteren Salzes durch Behandlung desselben mit Schwefelwasserstoff.

Acrylsäure entsteht ausserdem bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Jodoform, sowie beim Erhitzen der Jodpropionsäure (vergl. S. 228). Diese Säure scheint übrigens sich nicht unmittelbar in Acrylsäure zu verwandeln, sondern es scheint der Bildung der letzteren die einer anderen Säure voranzugehen: der Hydracrylsäure: $C_{12}H_{22}O_{11}$. Diese Säure aber spaltet sich beim Erwärmen ihres Blei- oder Silbersalzes in Acrylsäure und Wasser: $C_{12}H_{22}O_{11} = 4\,(C_3H_4O_2) + 3\,H_2O$.

Acrylaldehyd; Acroleïn: $\left.\begin{matrix}C_3H_3O'\\H\end{matrix}\right\}$.

Dünne, farblose, brennend schmeckende Flüssigkeit von furchtbarem Geruch, der die Augen und Schleimhäute sehr angreift. Siedet bei 52°C. und brennt mit leuchtender Flamme. Das Acroleïn schwimmt auf Wasser, löst sich aber darin auf, leichter in Alkohol und Aether. Acrylaldehyd.

Sein allgemeines Verhalten ist das eines Aldehyds. Es verharzt in verschlossenen Gefässen (Dysacryl), rasch durch kaustisches Kali, wird an der Luft, namentlich schnell in Berührung mit Platinschwarz sauer und scheidet aus Silberlösungen, indem es zu Acrylsäure oxydirt wird, metallisches Silber in Gestalt eines, die Wände des Gefässes überziehenden schönen Silberspiegels aus. Mit Essigsäureanhydrid verbindet es sich zu einer unangenehm riechenden, mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit, die mit Kalihydrat in Acroleïn und essigsaures Kali sich spaltet und nach der Formel $C_3H_4O \cdot C_4H_6O_3$ zusammengesetzt ist. Phosphorchlorid verwandelt es in einen Körper von der Formel $C_3H_4Cl_2$, eine farblose, bei 84°C. siedende Flüssigkeit von chloroformähnlichem Geruch. Mit Salpetersäure gekocht liefert es Oxalsäure und Glycolsäure:

$$\underset{\text{Acroleïn}}{2(C_3H_4O)} + 7O + H_2O = \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2O_4} + \underset{\text{Glycolsäure}}{2(C_2H_4O_3)}$$

Bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilösung bildet sich eine amorphe schwache Säure (Hexacrolsäure), die dem Acroleïn isomer zu sein scheint, aber nur sehr wenig studirt ist. Derselbe Körper bildet sich auch als Nebenproduct bei der Behandlung des Acroleïns mit Silberoxyd. Wasserstoff *in statu nascendi* in alkalischer Lösung, d. h. Natriumamalgam verwandelt das Acroleïn in Isopropylalkohol:

$$C_3H_4O + 4H = C_3H_8O$$

Wasserstoff *in statu nascendi* in saurer Lösung, d. h. durch Zink und Salzsäure entwickelt, liefert Allylalkohol, Isopropylalkohol und eine campherähnlich riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von der Formel $C_6H_{10}O_2$: Acropinakon, welche durch Addition von 1 Mol. Wasserstoff zu 2 Mol. Acroleïn entsteht:

$$2(C_3H_4O) + 2H = C_6H_{10}O_2$$

Mit Ammoniak endlich verbindet es sich ebenfalls.

Der Acrylaldehyd entsteht aus dem Allylalkohol, indem derselbe durch Oxydationsmittel zunächst unter Verlust von 2 At. H in diesen Aldehyd übergeführt wird. Er bildet sich aber auch bei der trockenen Destillation aller eigentlichen Fette: (Glyceride); der widrige Geruch, welcher wahrgenommen wird, wenn Fett anbrennt, oder auf heissen Platten ausgegossen wird, rührt von der Bildung von Acroleïn her. Er entsteht ferner aus Dibromaceton: $C_3H_6OBr_2$, welches durch directe Einwirkung des Broms auf Aceton erhalten wird und in der Wärme in Acroleïn und Bromwasserstoff zerfällt: $C_3H_6OBr_2 = C_3H_4O + 2HBr$. Bildet sich bei der trockenen Destillation der Fette und des Glycerins.

Am leichtesten erhält man es durch Destillation von Glycerin (siehe dieses) mit saurem schwefelsaurem Kali. Das Glycerin verwandelt sich dabei unter Verlust von 2 Mol. Wasser in Acroleïn:

$$\underset{\text{Glycerin}}{C_3H_8O_3} - 2\,H_2O = \underset{\text{Acroleïn}}{C_3H_4O}$$

Crotonsäure.

$$\underset{\text{Typenformel.}}{\left.\begin{matrix} C_4H_5O' \\ H \end{matrix}\right\}O} \qquad \underset{\text{Structurformel?}}{\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH \\ \| \\ CH \\ COOH \end{matrix}\right.}$$

Crotonsäure.

Die Crotonsäure stellt in reinem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur feine wollige Nadeln, oder auch wohl grosse tafelförmige Krystalle dar, welche bei + 72° zu einer öligen, buttersäureähnlich riechenden Flüssigkeit schmelzen. Die Crotonsäure siedet bei 183,8° C., ist in Wasser ziemlich löslich, kann aber aus der wässerigen Lösung durch Salze ausgeschieden werden. Die crotonsauren Salze sind meist in Wasser leicht löslich, einige sogar zerfliesslich, nur schwierig krystallisirt zu erhalten und verhalten sich im Allgemeinen denen der Buttersäure sehr ähnlich. Das crotonsaure Silber ist ein weisser, käsiger, am Lichte sich schwärzender Niederschlag, der in warmem Wasser ziemlich löslich ist. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt die Crotonsäure in 2 Mol. Essigsäure und Wasserstoffgas:

$$\underset{\text{Crotonsäure}}{C_4H_6O_2} + 2\,H_2O = \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2 + C_2H_4O_2} + 2\,H$$

Durch Wasserstoff *in statu nascendi*, ebensowohl in saurer (Zink und Schwefelsäure) als in alkalischer Lösung (Natriumamalgam) verwandelt sie sich in Buttersäure:

$$C_4H_6O_2 + 2\,H = C_4H_8O_2$$

Bei Einwirkung von Brom nimmt sie direct 1 Mol. Brom auf und verwandelt sich in eine der Dibrombuttersäure gleich zusammengesetzte Säure: $C_4H_6Br_2O_2$.

Vorkommen u. Bildung.

Die Crotonsäure ist neben anderen Säuren als Glycerid im Crotonöl enthalten und wird durch Destillation der, durch Verseifung des Oeles mit Natronlauge erhaltenen Seife mit stärkeren Säuren dargestellt.

Auch aus Allylcyanür: C_3H_5, CN, erhält man Crotonsäure, wenn man selbes mit Kalilauge erhitzt. Das Allylcyanür ist nämlich das Nitril der Crotonsäure, d. h. crotonsaures Ammonium — 2 Mol. Wasser:

$$\underset{\text{Crotonsaures Ammonium}}{C_4H_9NO_2} - 2\,H_2O = \underset{\text{Allylcyanür}}{C_4H_5N}$$

$$\underset{\text{Allylcyanür}}{C_4H_5N} + 2\,H_2O = \underset{\text{Crotonsaures Ammonium}}{C_4H_9NO_2}$$

Digitized by Google

Monobromcrotonsäure.

Monobromcrotonsäure: $C_4H_5BrO_2$. Diese Säure ist krystallisirbar, sehr leicht schmelzbar (noch unter + 50°), dann ölförmig, ist ohne Zersetzung flüchtig und besitzt einen an Buttersäure erinnernden Geruch. Mit Natriumamalgam geht sie in Buttersäure über, indem zuerst Crotonsäure entsteht, die dann weitere 2 At. H aufnimmt und sich in Buttersäure verwandelt:

$$\underset{\text{Bromcrotonsäure}}{C_4H_5BrO_2} + 2H = \underset{\text{Crotonsäure}}{C_4H_6O_2} + HBr$$

$$\underset{\text{Crotonsäure}}{C_4H_6O_2} + 2H = \underset{\text{Buttersäure}}{C_4H_8O_2}$$

Man erhält die Monobromcrotonsäure durch Behandlung der, durch directe Addition von 1 Mol. Brom zu Crotonsäure erhaltenen Säure, $C_4H_6Br_2O_2$, mit Alkalien, wobei letztere unter Austritt von HBr in Monobromcrotonsäure übergeht: $C_4H_6Br_2O_2 = C_4H_5BrO_2 + HBr$. Ausserdem aber auch aus einer Citraconsäure genannten und von der Citronensäure abstammenden Säure, $C_5H_6O_4$, die bei der Einwirkung von Brom direct 1 Mol. dieses Elementes aufnimmt und in Citradibrompyroweinsäure übergeht: $C_5H_6Br_2O_4$. Wird diese Säure oder ihr Kalksalz erhitzt, so entsteht Monobromcrotonsäure und Bromwasserstoff unter gleichzeitiger Entwickelung von Kohlensäure:

$$\underset{\text{Citradibrompyroweinsäure}}{C_5H_6Br_2O_4} = HBr + CO_2 + \underset{\text{Monobromcrotonsäure}}{C_4H_5BrO_2}$$

Auch eine Dibromcrotonsäure, $C_4H_4Br_2O_2$, ist dargestellt.

Isocrotonsäure.

Isocrotonsäure. Methacrylsäure: $C_3H_3(CH_3')O_2$. Eine der Crotonsäure isomere Säure erhält man bei der Einwirkung von Phosphorchlorür auf den Aethyläther der Dimethoxalsäure, $C_4H_8O_3$, wobei neben phosphoriger Säure und Salzsäure der Aethyläther der Methacrylsäure nach folgender Formelgleichung gebildet wird:

$$\underset{\text{3 Mol. Dimethoxalsäureäthyläther}}{3(C_4H_7[C_2H_5]O_3)} + PCl_3 = \underset{\text{3 Mol. Methacrylsäureäthyläther}}{3(C_4H_5[C_2H_5]O_2)} + H_3PO_3 + 3HCl$$

Mit kochender alkoholischer Kalilösung behandelt liefert der Methacrylsäureäthyläther Alkohol und methacrylsaures Kalium, dieses mit Schwefelsäure destillirt die freie Säure als ein farbloses, bei 0° nicht erstarrendes Oel von schwachem Geruch und stark saurer Reaction, welches sich von der isomeren Crotonsäure auch dadurch unterscheidet, dass es, mit Kalihydrat geschmolzen, Propionsäure und Ameisensäure liefert:

$$\underset{\text{Methacrylsäure}}{C_4H_6O_2} + 2H_2O = \underset{\text{Propionsäure}}{C_3H_6O_2} + \underset{\text{Ameisensäure}}{CH_2O_2} + 2H$$

Man kann die Methacrylsäure als methylirte Acrylsäure betrachten, d. h. als Acrylsäure, in welcher 1 At. H des Radicals durch Methyl: CH_3, ersetzt ist. Dieser Anschauung entsprechen die Formeln

$$\left.\begin{matrix} C_3H_2(CH_3')O \\ H \end{matrix}\right\} O \quad \text{und} \quad \left\{\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ C\,CH_3 \\ | \\ COOH \end{matrix}\right.$$

Digitized by Google

Angelicasäure.

$\Theta_5 H_8 \Theta_2$ — Empirische Formel.

$\left.\begin{matrix}\Theta_5 H_7 \Theta' \\ H\end{matrix}\right\}\Theta$ — Typenformel.

Angelicasäure.

Die Angelicasäure krystallisirt in farblosen glänzenden Prismen, die bei 45°C. schmelzen, und bei 190° unzersetzt destilliren. Sie besitzt einen eigenthümlich aromatischen Geruch und brennenden Geschmack. In kaltem Wasser ist sie wenig löslich, löst sich aber in kochendem Wasser, Alkohol, Aether, Terpentinöl und fetten Oelen leicht auf. Beim Kochen mit Wasser destillirt sie mit den Wasserdämpfen über. Durch Kalihydrat wird sie beim Erhitzen in Essigsäure und Propionsäure gespalten:

$$\underset{\text{Angelicasäure}}{\Theta_5 H_8 \Theta_2} + 2 H_2\Theta = \underset{\text{Essigsäure}}{\Theta_2 H_4 \Theta_2} + \underset{\text{Propionsäure}}{\Theta_3 H_6 \Theta_2} + 2 H$$

Ihre Salze sind im Allgemeinen leicht löslich. Einige verlieren beim Kochen ihrer Lösungen einen Theil der Säure.

Mit Brom vereinigt sich die Angelicasäure durch Addition zu einer der Dibromvaleriansäure isomeren Säure: $\Theta_5 H_8 Br_2 \Theta_2$, welche bei der Behandlung mit Alkalien leicht in Bromkalium, Kohlensäure und ein bromhaltiges Oel zerfällt. Mit Wasserstoff *in statu nascendi* scheint sich die Angelicasäure nicht vereinigen zu können.

Vorkommen und Bildung.

Die Angelicasäure ist in der Wurzel von *Angelica archangelica* enthalten, ferner in der Moschus- oder Sumbulwurzel. Auch in *Levisticum* und anderen Umbelliferen scheint sie vorzukommen. Sie entsteht bei der Behandlung des Römisch-Kamillenöls (von *Anthemis nobilis*) mit Kalihydrat, wobei sich aus dem sauerstoffhaltigen Bestandtheil dieses Oels, der wahrscheinlich der Aldehyd der Angelicasäure ist: $\Theta_5 H_8 \Theta$, durch Oxydation Angelicasäure bildet. Neben dem Aldehyd der Angelicasäure enthält das Römisch-Kamillenöl noch einen Kohlenwasserstoff von der Formel $\Theta_{10} H_{16}$, welcher beim Erhitzen des Oeles mit Kalihydrat überdestillirt, während angelicasaures Kali zurückbleibt. Das Peucedanin, ein krystallisirbarer Bitterstoff aus *Peucedanum officinale* und *Imperatoria ostruthium*, liefert bei der Behandlung mit Kalihydrat Angelicasäure, daneben aber Oroselin:

$$\underset{\text{Peucedanin}}{\Theta_{12} H_{12} \Theta_3} + KH\Theta = \underset{\text{Angelicasaures Kali}}{\Theta_5 H_7 K \Theta_2} + \underset{\text{Oroselin}}{\Theta_7 H_6 \Theta_2}$$

Darstellung.

Aus der Angelicawurzel stellt man die Angelicasäure dar, indem man die Wurzel mit Kalkmilch auskocht, und die angelicasauren Kalk enthaltende Lösung mit Schwefelsäure destillirt.

Auch das **Anhydrid der Angelicasäure**, $\left.\begin{matrix}\Theta_5 H_7 \Theta' \\ \Theta_5 H_7 \Theta'\end{matrix}\right\}\Theta$, ist dargestellt.

Methylcrotonsäure.

Methylcrotonsäure: $\Theta_4 H_5 (\Theta H_3{}') \Theta_2$. Diese der Angelicasäure gleich zusammengesetzte und ihr mindestens ausserordentlich ähnliche Säure wird durch Reactionen erhalten, welche völlig analog denjenigen sind, die zur Bildung der Methacrylsäure führen. Man behandelt Aethometh-

oxalsäureäthyläther, $\left\{\begin{matrix} C(CH_3')(C_2H_5')OH, \\ COO(C_2H_5') \end{matrix}\right.$ mit Phosphorchlorür, wobei neben phosphoriger Salzsäure und Salzsäure Methylcrotonsäureäthyläther gebildet wird. Dieser mit Kali behandelt, liefert das Kaliumsalz der Säure, welches mit Schwefelsäure destillirt, die freie Methylcrotonsäure ergiebt.

So wie die Angelicasäure liefert auch die Methylcrotonsäure beim Schmelzen mit Kalihydrat Propionsäure und Essigsäure und ist der Angelicasäure überhaupt ausserordentlich ähnlich. Ihr Schmelzpunkt aber liegt höher, bei + 62°C. Es muss dahingestellt bleiben, ob diese Säure der Angelicasäure wirklich nur isomer ist. Man kann sie als Crotonsäure betrachten, in der 1 At. H des Radicals durch Methyl substituirt ist.

Pyroterebinsäure. Brenzterebinsäure.

Empirische Formel.	Typenformel.
$C_6H_{10}O_2$	$\left.\begin{matrix} C_6H_9O' \\ H \end{matrix}\right\} O$

Farblose, ölige, das Licht stark brechende Flüssigkeit von 1,01 specif. Gewicht, erst über 200° siedend, von buttersäureähnlichem Geruch und beissendem Geschmack; wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Durch Kalihydrat zerfällt sie in Essigsäure und Buttersäure: Pyroterebinsäure.

$$\underset{\text{Pyroterebinsäure}}{C_6H_{10}O_2} + 2H_2O = \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2} + \underset{\text{Buttersäure}}{C_4H_8O_2} + 2H$$

Die pyroterebinsauren Salze krystallisiren schwierig und sind in Wasser meist leicht löslich.

Die Pyroterebinsäure erhält man durch trockene Destillation der Terebinsäure, $C_7H_{10}O_4$ (s. weiter unten), welche dabei in Pyroterebinsäure und Kohlensäure zerfällt:

$$C_7H_{10}O_4 = C_6H_{10}O_2 + CO_2.$$

Aethylcrotonsäure: $C_4H_5(C_2H_5')O_2$. Man erhält diese der Methylcrotonsäure homologe und der Pyroterebinsäure isomere Säure durch die Einwirkung des Phosphorchlorürs auf Diäthoxalsäureäthyläther: Aethylcrotonsäure.

$$\underset{\text{3 Mol. Diäthoxalsäureäthyläther}}{3\left\{\begin{matrix} C(C_2H_5')_2OH \\ COO(C_2H_5') \end{matrix}\right.} + PCl_3 = \underset{\text{3 Mol. Aethylcrotonsäureäthyläther}}{3(C_4H_4[C_2H_5']_2O_2)} + H_3PO_3 + 3HCl$$

wobei nach obiger Formelgleichung Aethylcrotonsäureäthyläther gebildet wird. Dieser mit Kali behandelt, liefert das Kaliumsalz der Säure, welches, mit Schwefelsäure destillirt, die freie Säure ergiebt.

Die Aethylcrotonsäure stellt grosse, glänzende, vierseitige, bei + 39,5°C. schmelzende Prismen dar von aromatischem Geruch. Die Krystalle sublimiren schon bei gewöhnlicher Temperatur, sind sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in Wasser. Die Aethylcrotonsäure ist eine starke Säure. Ihre Salze werden aber beim Abdampfen leicht

basisch. Mit Kalihydrat geschmolzen, liefert die Aethylcrotonsäure, gerade so wie die Pyroterebinsäure, unter Wasserstoffgasentwickelung Buttersäure und Essigsäure.

Hypogaeasäure.

$\Theta_{16}H_{30}\Theta_2$ Empirische Formel. — $\left.\begin{matrix}\Theta_{16}H_{29}\Theta' \\ H\end{matrix}\right\}\Theta$ Typenformel.

Hypogaeasäure. Diese, früher auch Physetölsäure genannte Säure, stellt eine farblose krystallinische Masse dar, welche schon bei 33°C. schmilzt, in Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol und Aether leicht löslich ist und an der Luft sich rasch verändert, indem sie gelb wird und einen ranzigen Geruch annimmt. Mit 1 Mol. Brom vereinigt sie sich durch Addition zur Säure $\Theta_{16}H_{30}Br_2\Theta_2$, welche mit Alkalien behandelt, unter Ausscheidung von Brommetall Monobromhypogaeasäure, $\Theta_{16}H_{29}Br\Theta_2$, liefert. Bei fortgesetzter Behandlung mit alkoholischer Kalilauge bei 170° aber geht die Säure $\Theta_{16}H_{30}Br_2\Theta_2$ in die bromfreie Palmitolsäure, $\Theta_{16}H_{28}\Theta_2$, über, welche der unten zu beschreibenden Stearolsäure homolog ist. Behandelt man die Säure $\Theta_{16}H_{30}Br_2\Theta_2$ mit Silberoxyd und Wasser, so erhält man Oxyhypogaeasäure, $\Theta_{16}H_{30}\Theta_3$; die letztere aber mit Alkalien und Wasser gekocht, geht unter Wasseraufnahme in Dioxypalmitinsäure: $\Theta_{16}H_{32}\Theta_4$, über. In ihrem chemischen Verhalten zeigt sie überhaupt grosse Analogie mit der unten zu beschreibenden Oelsäure und verwandelt sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure in die isomere, feste, bei 38°C. schmelzende Gaïdinsäure.

(Randbemerkungen: Palmitolsäure. — Oxyhypogaeasäure. — Dioxypalmitinsäure. — Gaïdinsäure.)

Die Hypogaeasäure ist ein Bestandtheil des aus der Erdnuss (*Arachis Hypogaea*) gewonnenen Oels, ausserdem wurde sie auch im ölartigen Fette des Kopfes des Pottwalls (*Physeter macrocephalus*) aufgefunden.

Oelsäure.

Syn. Oleïnsäure.

$\Theta_{18}H_{34}\Theta_2$ Empirische Formel. — $\left.\begin{matrix}\Theta_{18}H_{33}\Theta' \\ H\end{matrix}\right\}\Theta_2$ Typenformel.

Oelsäure. Bei einer Temperatur von über 14°C. ist die reine Oelsäure eine wasserhelle, farb-, geruch- und geschmacklose Flüssigkeit von öliger Consistenz und sonderbarer Weise ohne alle Reaction auf Pflanzenfarben, so lange sie der Luft noch nicht ausgesetzt war. Hatte die Luft hingegen darauf bereits eingewirkt, so ist sie gelb, ranzig riechend und schmeckend und röthet Lackmuspapier stark. Unter 14°C., namentlich bis zu + 4°C. abgekühlt, bildet die Oelsäure eine weisse, feste krystallinische Masse, aus Alkohol krystallisirt sie bei starker Abkühlung in langen Nadeln.

In Wasser ist sie nahezu unlöslich, in Alkohol und Aether dagegen leicht löslich.

Die Oelsäure ist eine nichtflüchtige, d. h. nicht ohne Zersetzung flüchtige Säure. Wird sie stark erhitzt, so zerfällt sie in mehrere Producte, worunter Sebacylsäure.

Geht bei der Behandlung mit salpetriger Säure in die isomere Elaïdinsäure über.

Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigt die Oelsäure zu salpetriger Säure. Leitet man nämlich salpetrigsaures Gas in Oelsäure, so erstarrt die ganze Säure zu einer Krystallmasse, die eine neue Säure, die Elaïdinsäure, darstellt, welche aber mit der Oelsäure isomer ist. Eine kleine Menge von salpetriger Säure reicht hin, eine grosse Masse von Oelsäure in Elaïdinsäure zu verwandeln. Der Grund dieser Erscheinung ist noch gänzlich unaufgeklärt.

Wie alle übrigen Säuren der Oelsäurereihe liefert auch die Oelsäure bei der Behandlung mit Brom das Additionsproduct Oelsäuredibromid, $\Theta_{18}H_{34}Br_2\Theta_2$, welches bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilösung unter Abspaltung von HBr zunächst Monobromölsäure: $\Theta_{18}H_{33}Br\Theta_2$ liefert, bei überschüssigem Kali und in höherer Temperatur aber in die bromfreie

Stearolsäure.

Stearolsäure, $\Theta_{18}H_{32}\Theta_2$, übergeht. Diese Säure krystallisirt in farblosen glänzenden Nadeln, die bei 48° schmelzen und bei 260° C. unzersetzt destilliren, in Aether und Alkohol löslich, unlöslich aber in Wasser sind. Die Säure ist einbasisch. Unter der Einwirkung der Salpetersäure in der Wärme verwandelt sie sich in

Stearoxylsäure.

Stearoxylsäure: $\Theta_{18}H_{32}\Theta_4$, schiefe, rhombische, bei 86° schmelzende Tafeln, unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol und Aether. Erleidet bis auf 200° erhitzt keine Veränderung. Neben der Stearoxylsäure entsteht bei der Behandlung der Stearolsäure mit Salpetersäure noch Azelaïnsäure, $\Theta_9H_{16}\Theta_4$ und ihr Aldehyd, $\Theta_9H_{16}\Theta_3$. Bei der Behandlung des Oelsäuredibromids: $\Theta_{18}H_{34}Br_2\Theta_2$, mit Silberoxyd und Wasser erhält man:

Oxyölsäure u. Isodioxystearinsäure.

Oxyölsäure: $\Theta_{18}H_{34}\Theta_3$ (noch nicht rein erhalten) und

Isodioxystearinsäure, $\Theta_{18}H_{36}\Theta_4$, weisse glänzende Krystallblätter, bei + 126° C. schmelzend, löslich in heissem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser; sie ist eine dreiatomige, einbasische Säure.

Auch beim Kochen der Oxyölsäure mit Wasser und Alkalien wird Isodioxystearinsäure gebildet.

Die Elaïdinsäure nimmt ebenfalls direct 1 Mol. Brom auf und liefert Elaïdinsäuredibromid: in Weingeist und Aether leicht lösliche, farblose, bei + 27° schmelzende Krystalle. Natriumamalgam führt diese Verbindung wieder in Elaïdinsäure über.

Mit Salpetersäure von mittlerer Concentration erhitzt, geht die Oelsäure in Suberylsäure und ähnlich constituirte Säuren über, mit rauchender Salpetersäure in der Wärme behandelt, liefert sie sämmtliche flüchtige Säuren der Reihe $C_nH_{2n}\Theta_2$ von der Ameisensäure bis zur Caprin-

Digitized by Google

säure. Mit Kalihydrat erhitzt, spaltet sie sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas in Palmitinsäure und Essigsäure:

$$\underset{\text{Oelsäure}}{C_{18}H_{34}O_2} + 2\,H_2O = \underset{\text{Palmitinsäure}}{C_{16}H_{32}O_2} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2} + 2\,H$$

Vorkommen und Darstellung.

Die Oelsäure ist als Glycerid in den meisten Fetten und fetten Oelen des Thier- und Pflanzenreiches enthalten, namentlich aber in vorwiegender Menge in den flüssigen Fetten: den fetten Oelen, daher der Name Oelsäure.

Ihre Reindarstellung ist eine sehr schwierige, da die Oelsäure an der Luft sich so leicht verändert. Gewöhnlich stellt man sie aus dem Mandelöl dar, welches man mit Kali verseift; die so erhaltene Lösung der Kalisalze der fetten Säuren wird mit Bleizucker gefällt und so die Bleiverbindung dieser Säuren erhalten. Die getrockneten Bleisalze werden hierauf mit Aether behandelt, wobei das ölsaure Bleioxyd allein in Lösung geht. Nach dem Verdunsten des Aethers wird dieses mit Salzsäure zersetzt und so Oelsäure erhalten, welche aber noch weiteren Reinigungsprocessen unterworfen werden muss.

Oelsaure Salze.

Oelsaure Salze. Von den ölsauren Salzen sind die mit alkalischer Basis in Wasser löslich, zum Theil schmierig und zerfliesslich. Durch viel Wasser werden sie zerlegt, indem ihnen ein Theil der Basis entzogen wird und sie dabei in saure Salze übergehen. Die übrigen Salze sind in Wasser schwerer oder unlöslich, zum Theil krystallisirbar.

Das ölsaure Bleioxyd ist in Aether löslich, und unterscheidet sich dadurch von den Bleisalzen aller eigentlichen fetten Säuren, von denen es daher auf diesem Wege auch leicht zu trennen ist. Die ölsauren Alkalien sind Bestandtheile aller Seifen, namentlich aber ist das ölsaure Natron ein Hauptbestandtheil der medicinischen Seife: *Sapo medicatus*, welche durch Verseifen von Olivenöl mit Natronlauge gewonnen wird.

Auch der **Methyl- und Aethyläther** der **Oelsäure** sind dargestellt.

Weniger genau studirte Säuren der Reihe:

Weniger genau gekannt sind die nachstehenden Säuren der Gruppe:

Damalursäure.

Damalursäure: $C_7H_{12}O_2$, eine im Harne des Menschen, der Pferde und Kühe aufgefundene ölige Säure von der Valeriansäure ähnlichem Geruch, von stark saurer Reaction und wenig löslich in Wasser. Ihre Salze sind zum Theil krystallisirbar.

Cimicinsäure.

Cimicinsäure, $C_{15}H_{28}O_2$, ist in den Blattwanzen: *Raphigaster punctipennis*, wie es scheint, als freie Säure enthalten und kann den Thieren, nachdem sie mit Wasser extrahirt sind, durch Aether entzogen werden. Gelbliche, ranzig riechende, krystallinische Masse, bei + 44°C. schmelzend, leichter wie Wasser und darin unlöslich, löslich in Alkohol und Aether. Die Salze mit Ausnahme der Alkalisalze nicht löslich.

Döglingsäure.

Döglingsäure: $C_{19}H_{36}O_2$, kommt in dem Thrane von *Balaena rostrata* vor und wird daraus in ähnlicher Weise wie die Oelsäure dargestellt. Sie ist bei 0° fest, noch unter 16° flüssig und ölartig und löst sich in Alkohol.

Erucasäure.

Erucasäure: $C_{22}H_{42}O_2$. Ein Bestandtheil des Samens des schwarzen und weissen Senfs und des Rüböls (Oel der Samen von *Brassica campestris oleïfera*). Weisse nadelförmige Krystalle, unlöslich in Wasser,

löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 34° und wird an der Luft unter Sauerstoffabsorption allmählich ranzig.

Sie liefert denen der Oelsäure völlig analoge und mit ihnen homologe Derivate, nimmt 1 Mol. Brom auf und giebt Erucasäuredibromid: $Є_{22}H_{42}Br_2Θ_2$, welches bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge Monobromerucasäure: $Є_{22}H_{41}BrΘ_2$, und Behenolsäure: $Є_{22}H_{40}Θ_2$, liefert. Salpetersäure verwandelt die letztgenannte Säure in Dioxybehenolsäure: $Є_{22}H_{40}Θ_4$, Brassylsäure: $Є_{10}H_{20}Θ_4$, und ein Oel: $Є_{11}H_{20}Θ_3$, wahrscheinlich der Aldehyd der Brassylsäure. Mit Silberoxyd und Wasser behandelt, verwandelt sich Erucasäuredibromid in Oxyerucasäure: $Є_{22}H_{42}Θ_3$, und in Dioxybehensäure: $Є_{22}H_{44}Θ_4$. Auch die mit der Erucasäure isomere, der Elaïdinsäure homologe Brassidinsäure ist dargestellt. Sie addirt sich wie Elaïdinsäure und Gaïdinsäure zu 1 Mol. Brom.

Ob alle zur Oelsäurereihe gezählte Säuren wirklich unter sich homolog sind, ist zweifelhaft und bemerkenswerth, dass den Säuren von der Angelicasäure aufwärts die Fähigkeit, sich direct mit 1 Mol. Wasserstoff zu vereinigen, abzugehen scheint.

In dem Ricinusöl ist eine der Oelsäure ähnliche Säure enthalten: Ricinölsäure: $Є_{18}H_{34}Θ_3$, die sich von der Oelsäure durch ihre Zusammensetzung und namentlich auch dadurch unterscheidet, dass sie an der Luft keinen Sauerstoff aufnimmt und bei der trockenen Destillation nicht Sebacylsäure, sondern Oenanthaldehyd und Oenanthylsäure giebt. Ricinölsäure.

Durch salpetrige Säure wird sie in die isomere Ricinelaïdinsäure verwandelt.

Mit Kalihydrat spaltet sich diese Säure nicht, wie jene der oben abgehandelten Gruppe, in zwei Säuren der Gruppe $C_nH_{2n}Θ_2$, worunter Essigsäure, sondern in Caprylalkohol und Sebacylsäure:

$$\underset{\text{Ricinölsäure}}{Є_{18}H_{34}Θ_3} + 2\,H_2Θ = \underset{\text{Caprylalkohol}}{Є_8H_{18}Θ} + \underset{\text{Sebacylsäure}}{Є_{10}H_{18}Θ_4} + 2\,H$$

Ausserdem wird dabei Methylönanthon, $Є_8H_{16}Θ$, gebildet.

Die sogenannten trocknenden Oele, wozu Leinöl und Mohnöl gehören, enthalten ebenfalls eine eigenthümliche von der gewöhnlichen Oelsäure verschiedene Säure. Sie verändert sich an der Luft sehr leicht, giebt mit salpetriger Säure keine Elaïdinsäure und ihre Zusammensetzung entspricht der empirischen Formel: $Є_{16}H_{28}Θ_2$. Man hat sie Olinsäure genannt.

Zweiter Abschnitt.

B. Mehratomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

Erste Reihe.

Zweiatomige Alkohole von der allgemeinen Formel:

Alkohole	I. Säuren	II.
$\left.\begin{matrix}\text{Є}_n H_{2n}'' \\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_n H_{2n-2}\Theta'' \\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_n H_{2n-4}\Theta_2'' \\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$

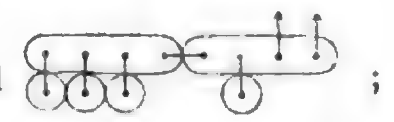
Theorie der mehratomigen Alkohole.

Es wurde S. 113 unter den Eigenthümlichkeiten der einatomigen Alkoholradicale der Gruppe $\text{Є}_n H_{2n+1}$ (Methyl, Aethyl etc.) aufgeführt, dass sie durch Verlust von 1 At. H in eine homologe Reihe zweiatomiger Radicale übergehen, von welchen das ölbildende Gas ein Repräsentant sei. In der That, behandelt man den Aethyl-, Amyl- und die homologen Alkohole mit concentrirter Schwefelsäure, anderen Wasser entziehenden Agentien: wie Chlorzink, oder erhitzt man die Salze der flüchtigen Fettsäuren mit Natronkalk, so erhält man eine Reihe dem ölbildenden Gase homologer Kohlenwasserstoffe, die alle 1 At. H weniger enthalten, wie die entsprechenden einatomigen Alkoholradicale und zweiatomige Alkoholradicale darstellen, d. h. Radicale, die 2 At. H gleichwerthig sind, 2 At. H in den Typen vertreten und Alkohole geben, die sich vom Typus $\left.\begin{matrix}H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ ableiten lassen, indem 2 At. H durch ein solches zweiatomiges Alkoholradical vertreten werden.

Radicale von der Formel $\text{Є}_n H_{2n}$ sind zweiwerthig, und zwar einfach

Digitized by Google

deshalb, weil unter der Annahme einfacher Bindung der Kohlenstoffatome und der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs sie zwei ungesättigte Verwandtschaftseinheiten repräsentiren. Denken wir uns von dem gesättigten Kohlenwasserstoff $\mathrm{C}_2\mathrm{H}_6$ = 2 At. H weggenommen, so erscheint der Rest $\mathrm{C}_2\mathrm{H}_4$ als ein zweiatomiges Radical



;

dasselbe gilt natürlich für die höheren Glieder der Reihe und für das Anfangsglied $\mathrm{C}\,\mathrm{H}_2$, in welchem von den 4 Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffatoms nur zwei gesättigt erscheinen.

Die Entdeckung derartiger **mehratomiger Alkohole** gehört der neueren Zeit an und es wurde auf ihre theoretische Wichtigkeit und die geschichtliche Entwickelung ihrer Theorie bereits S. 34 aufmerksam gemacht.

So wie es **einbasische** und **mehrbasische** Säuren giebt, so giebt es auch **ein- und mehrbasische**, oder was dasselbe ist, **ein- und mehratomige** Alkohole und so wie die einbasischen und mehrbasischen Säuren sehr wesentliche Verschiedenheiten ihres Verhaltens zeigen, so auch die ein- und mehratomigen Alkohole.

Wesentliche Charaktere der mehratomigen Alkohole.

Fassen wir nun die wesentlichen Charaktere der mehratomigen Alkohole und ihrer Derivate zusammen, wobei wir uns zunächst an die zweiatomigen der in Frage stehenden Reihe halten wollen.

Was die **Constitution** der zweiatomigen Alkohole betrifft, so leitet sie die Typentheorie von dem verdoppelten Wassermoleküle: $\left.\begin{matrix}\mathrm{H}_2\\ \mathrm{H}_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ ab, während vom Standpunkte der Theorie der chemischen Structur in diesen Alkoholen die **Hydroxylgruppe** $\Theta\mathrm{H}$ zweimal enthalten ist. Die zwei freien Verwandtschaftseinheiten des Radicals werden durch je eine Verwandtschaftseinheit zweier Sauerstoffatome gesättigt, welche jedes noch 1 At. Wasserstoff einführen. Dies versinnlicht die nachstehende typische und Structurformel des Aethylenalkohols:

$\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_2\mathrm{H}_4''\\ \mathrm{H}_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ $\quad \mathrm{C}_2\mathrm{H}_4\left\{\begin{matrix}\Theta\mathrm{H}\\ \Theta\mathrm{H}\end{matrix}\right.$ oder $\left\{\begin{matrix}\mathrm{C}\mathrm{H}_2\,\Theta\mathrm{H}\\ \mathrm{C}\mathrm{H}_2\,\Theta\mathrm{H}\end{matrix}\right.$

Aus beiden Formeln wird, was das Verhalten der fraglichen Alkohole vorzugsweise bedingt, ersichtlich, dass sie nämlich **zwei** Wasserstoffatome enthalten, welche mit dem Kohlenstoffe nur **indirect**, durch Vermittelung des **Sauerstoffs** in Verbindung stehen. Wenn man die einatomigen Alkohole als **Monohydroxyle** bezeichnen kann, so erscheinen die zweiatomigen Alkohole als **Dihydroxyle**.

Diese Alkohole geben durch Vertretung der **beiden** typischen Wasserstoffatome durch **zwei** einatomige, oder durch **ein** zweiatomiges Säureradical **neutrale zusammengesetzte Aether**; durch Vertretung nur **eines** typischen Wasserstoffatoms **einfach saure zusammengesetzte**

Jedem zweiatomigen Alkohol entsprechen neutrale und saure zusammengesetzte Aether.

Aether; durch Vertretung ihres gesammten typischen Wasserstoffs durch zwei verschiedene einatomige Alkoholradicale gemischte Aether, durch Vertretung endlich ihres typischen Wasserstoffs durch Metalle, den Metallverbindungen der einatomigen Alkohole (Kalium-Natriumäthylat etc.) analoge Verbindungen.

Die Verbindungen der zweiatomigen Alkoholradicale mit den Salzbildnern sind ihre Haloïdäther. Ihrer zweiwerthigen Natur entsprechend, vereinigen sie sich mit zwei Atomen Cl, Br, J. Sie bilden den Ausgangspunkt für die Darstellung der meisten Verbindungen dieser Radicale.

Durch Einführung der zweiatomigen Alkoholradicale in das verdoppelte Molekül des Schwefelwasserstoffs $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}S_2$ erhält man den Mercaptanen der einatomigen Alkohole vollkommen entsprechende Verbindungen.

Indem endlich auch der Wasserstoff des Ammoniaks und des Ammoniums durch derartige zweiatomige Alkoholradicale vertretbar ist, entstehen starke Basen: Diamine und Diammoniumbasen, d. h. Basen, die sich vom Typus Ammoniak und Ammonium: secundäre Form ableiten. Aehnliche Verbindungen entstehen ganz analog wieder denen der einatomigen Alkoholradicale, durch Vertretung des Wasserstoffs im Phosphor- und Arsenwasserstoff durch zweiatomige Alkoholradicale (Phosphonium- und Arsoniumbasen).

Durch die zweiatomige Natur dieser Radicale ist es aber bedingt, dass diese Derivate hier noch weit zahlreicher sind, wie bei den einatomigen Alkoholradicalen; indem die ersteren nämlich mehrere Ammoniak-Moleküle zusammenzuankern vermögen, entstehen zahlreiche mehratomige basische Derivate (Triamin- und Tetramin-, Triammonium- und Tetrammoniumbasen).

Wir finden demnach bei den zweiatomigen Alkoholen alle Derivate der einatomigen Alkohole mit unverändertem Radical repräsentirt, nur in noch grösserer Zahl.

Jedem zweiatomigen Alkohol entsprechen zwei eigenthümliche Säuren.

Die zweiatomigen Alkohole gehen ferner durch Behandlung mit oxydirenden Agentien in eigenthümliche Säuren über, aber es entsprechen jedem zweiatomigen Alkohol zwei Säuren, eine intermediäre und eine solche, welche zum Alkohol in ähnlicher Beziehung steht, wie die Essigsäure zum Aethylalkohol.

Der Aethylenalkohol z. B., $C_2H_6\Theta_2$, geht bei Behandlung mit oxydirenden Agentien zuerst in Glycolsäure, dann in Oxalsäure über:

$$\underset{\text{Aethylenalkohol}}{C_2H_6\Theta_2} + 2\Theta = \underset{\text{Glycolsäure}}{C_2H_4\Theta_3} + H_2\Theta$$

$$\underset{\text{Glycolsäure}}{C_2H_4\Theta_3} + 2O = \underset{\text{Oxalsäure}}{C\ H_2\Theta_4} + H_2\Theta$$

Dieses entspricht demnach, in typischen Formeln ausgedrückt:

Aethylenalkohol	Glycolsäure (intermediäre Säure)	Oxalsäure
$\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}C_2H_2\Theta''\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}C_2\Theta_2''\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$

Die Oxalsäure steht aber zum Aethylenalkohol in einer ähnlichen Beziehung, wie die Essigsäure zum Aethylalkohol; sie ist seine eigentliche Säure:

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6\Theta} + 2\Theta = \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4\Theta_2} + H_2\Theta$$

$$\underset{\text{Aethylenalkohol}}{C_2H_6\Theta_2} + 4\Theta = \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2\Theta_4} + 2H_2\Theta$$

Die **Aldehyde** dieser zweiatomigen Alkohole fehlen, mit Ausnahme der Aethylenreihe, bei welcher Verbindungen dargestellt sind, welche sich den Aldehyden der gewöhnlichen Alkohole *annähernd* entsprechend zeigen. Aber auch hier, wenn wir von dem einen Fall auf Allgemeines schliessen dürfen, zeigt sich wieder die Eigenthümlichkeit, *dass einem zweiatomigen Alkohol, so wie ihm zwei Säuren entsprechen, auch zwei Aldehyde entsprechen*, von welchem wir das eine *Halbaldehyd* nennen wollen.

Wahrscheinlich entsprechen auch jedem zweiatomigen Alkohol zwei Aldehyde: ein eigentliches und ein Halbaldehyd.

So kann als das Halbaldehyd des Aethylenalkohols die **Glyoxalsäure** angesehen werden; als das eigentliche Aldehyd aber das **Glyoxal**, in welches der Alkohol unter Verlust von 4 At. H übergeführt wird:

$$\underset{\text{Aethylenalkohol}}{C_2H_6\Theta_2} - 4H = \underset{\text{Glyoxal}}{C_2H_2\Theta_2}$$

$$\underset{\text{Glyoxal}}{C_2H_2\Theta_2} + \Theta = \underset{\text{Glyoxalsäure}}{C_2H_2\Theta_3}$$

$$\underset{\text{Glyoxalsäure}}{C_2H_2\Theta_3} + \Theta = \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2\Theta_4}$$

Die Oxyde der zweiatomigen Alkoholradicale der Reihe C_nH_{2n} können als ihre **Aether** betrachtet werden. Diese vereinigen sich mit 1 Mol. Wasser direct zu den entsprechenden Alkoholen, allein es können 2, 3 und 4 und sogar 5 Mol. der Oxyde zu 1 Mol. Wasser treten und die aus dieser directen Vereinigung hervorgehenden Verbindungen gehören Typen höherer Ordnung an. Sie besitzen aber noch den Charakter von Alkoholen, denn sie können Verbindungen bilden, welche den zusammengesetzten Aetherarten vergleichbar sind (**Polyäthylenalkohole**).

Polyäthylenalkohole.

Es ist endlich noch hervorzuheben, dass alle hierher gehörigen zweiatomigen Alkohole sich von den einatomigen Alkoholen (Methyl-, Aethylalkohol etc.) einfach durch einen Mehrgehalt von 1 At. Θ unterscheiden.

Aethylalkohol	$C_2H_6\Theta$	Aethylenalkohol	$C_2H_6\Theta_2$
Propylalkohol	$C_3H_8\Theta$	Propylenalkohol	$C_3H_8\Theta_2$
Butylalkohol	$C_4H_{10}\Theta$	Butylenalkohol	$C_4H_{10}\Theta_2$
Amylalkohol	$C_5H_{12}\Theta$	Amylenalkohol	$C_5H_{12}\Theta_2$

Digitized by Google

Die Theorie der mehratomigen Alkohole ist nicht nur in systematischer Beziehung von grosser Wichtigkeit, sondern auch deshalb, weil dadurch ein Zusammenhang hergestellt wird zwischen Verbindungen, die sonst ganz vereinzelt standen. Dies gilt namentlich für die Gruppe zweibasischer Säuren, deren erstes Glied die Oxalsäure, deren letztes aber, bis jetzt wenigstens, die Sebacylsäure ist. Sie erscheinen nun als eigenthümliche Säuren von Alkoholen und dies macht es wahrscheinlich, dass auch die übrigen zweibasischen und mehrbasischen Säuren in einer ähnlichen Beziehung zu bisher noch unbekannten höheren mehratomigen Alkoholen stehen mögen. Wir stellen nun die Radicale in homologe und heterologe Reihen und hierauf die Hauptglieder ihrer Verbindungen mit Andeutung der Lücken zusammen:

Schematische Uebersicht der zweiatomigen Alkohol- und der davon derivirenden Säureradicale.

Alkoholradicale:		I. Säureradicale: (intermediär)		II. Säureradicale:	
Methylen	$C\,H_2''$	—	—	—	—
Aethylen	$C_2\,H_4''$	Glycolyl	$C_2H_2\,\Theta''$	Oxalyl	$C_2\,\Theta_2''$
Propylen	$C_3\,H_6''$	Lactyl	$C_3H_4\,\Theta''$	Malonyl	$C_3\,H_2\,\Theta_2''$
Butylen	$C_4\,H_8''$	Butylactyl	$C_4H_6\,\Theta''$	Succinyl	$C_4\,H_4\,\Theta_2''$
Amylen	$C_5\,H_{10}''$	Valerolactyl	$C_5H_8\,\Theta''$	Pyrotartryl	$C_5\,H_6\,\Theta_2''$
Hexylen	$C_6\,H_{12}''$	Leucyl	$C_6H_{10}\,\Theta''$	Adipyl	$C_6\,H_8\,\Theta_2''$
Heptylen	$C_7\,H_{14}''$	—	—	Pimelyl	$C_7\,H_{10}\,\Theta_2''$
Octylen	$C_8\,H_{16}''$	—	—	Suberyl	$C_8\,H_{12}\,\Theta_2''$
Nonylen	$C_9\,H_{18}''$	—	—	Anchoyl	$C_9\,H_{14}\,\Theta_2''$
Diamylen	$C_{10}H_{20}''$	—	—	Sebacyl	$C_{10}\,H_{16}\,\Theta_2''$
Ceten	$C_{16}H_{32}''$				
Ceroten	$C_{27}H_{54}''$				
Melen	$C_{30}H_{60}''$				

In den Hauptgliedern der Verbindungen:

Schematische Uebersicht der zweiatomigen Alkohole und ihrer Säuren

		I.		II.	
Methylenalkohol	—	—	—	—	—
Aethylenalkohol	$C_2H_6\,\Theta_2$	Glycolsäure	$C_2H_4\,\Theta_3$	Oxalsäure	$C_2\,H_2\,\Theta_4$
Propylenalkohol	$C_3H_8\,\Theta_2$	Milchsäure	$C_3H_6\,\Theta_3$	Malonsäure	$C_3\,H_4\,\Theta_4$
Butylenalkohol	$C_4H_{10}\Theta_2$	Butilactinsäure	$C_4H_8\,\Theta_3$	Bernsteinsäure	$C_4\,H_6\,\Theta_4$
Amylenalkohol	$C_5H_{12}\Theta_2$	Valerolactinsäure	$C_5\,H_{10}\Theta_3$	Pyrotartrylsäure	$C_5\,H_8\,\Theta_4$
—	—	Leucinsäure	$C_6H_{12}\Theta_3$	Adipinsäure	$C_6\,H_{10}\Theta_4$
—	—	—	—	Pimelinsäure	$C_7\,H_{12}\Theta_4$
—	—	—	—	Korksäure	$C_8\,H_{14}\Theta_4$
—	—	—	—	Anchoinsäure	$C_9\,H_{16}\Theta_4$
—	—	—	—	Sebacylsäure	$C_{10}H_{18}\Theta_4$

Die zweiatomigen Alkohole sind Glycole genannt.

Es muss hier noch erwähnt werden, dass die zweiatomigen Alkohole den wenig passenden Namen „Glycole“ und ihre Aether den Namen Glycoläther erhalten haben, sowie dass man die einzelnen Glieder der Reihe, je nachdem sie dem Methyl-, Aethyl-, Propyl- u. s. w. Alkohol entsprechen, als Methyl-, Aethyl-, Propylglycol bezeichnet.

Jedem der zweiatomigen Alkohole entsprechen, wie bereits dargelegt wurde, zwei Säuren, und es ergeben sich hieraus zwei homologe Säure-

Digitized by Google

Die Säuren der intermediären Reihe sind zweiatomig, aber einbasisch, jene der Oxalsäurereihe zweiatomig und zweibasisch.

reihen, welche als Milchsäurereihe und als Oxalsäurereihe bezeichnet werden. Bezüglich ihres Charakters bieten diese beiden Reihen wesentliche Verschiedenheiten dar. Die Säuren der Milchsäurereihe sind nämlich zweiatomig aber einbasisch, die Säuren der Oxalsäurereihe dagegen zweiatomig und zweibasisch (vgl. S 75). Von den zwei typischen Wasserstoffatomen der Säuren der Milchsäurereihe ist nämlich nur eines auf dem gewöhnlichen Wege der Salzbildung durch Metalle vertretbar, während das andere durch Alkohol- und Säureradicale leicht substituirt werden kann, aber nur schwierig durch Metalle (Alkalimetalle), wo dann basich reagirende, sehr unbeständige Salze entstehen, — während die beiden typischen Wasserstoffatome der Säuren der Oxalsäurereihe durch Metalle auf dem Wege der Salzbildung gleich leicht vertreten werden können. Von den typischen Wasserstoffatomen der Milchsäurereihe verhält sich demnach das eine Wassertoffatom wie das eines Alkohols, das andere wie das einer Säure, sie haben eine verschiedene Function, während die typischen Wasserstoffatome der Oxalsäurereihe von gleicher Function sind.

Ueber diese Verschiedenheit giebt die Theorie der chemischen Structur Aufschluss.

Die Theorie der chemischen Structur giebt über diese Verschiedenheit vollständigen Aufschluss. Die Säuren der Milchsäurereihe enthalten nämlich die Carboxylgruppe CO_2H oder $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$, welche den Charakter der Säure bedingt, nur einmal, sie sind Monocarbonsäuren, die Säuren der Oxalsäurereihe dagegen enthalten das Carboxyl oder den Kohlensäurerest zweimal: sie sind Dicarbonsäuren, beide typische Wasserstoffatome gehören hier der Carboxylgruppe an, während bei den Säuren der Milchsäurereihe ein Wasserstoffatom der Carboxylgruppe, das andere dagegen einem Wasserreste, oder Hydroxyl, OH angehört, welcher mit einem Alkoholreste, z. B. CH_2, in Verbindung steht. Nachstehende Formeln der Glycolsäure und der Oxalsäure geben zu dem Gesagten die Erläuterung, wobei wir bemerken, dass wir die Sauerstoffatome, um sie deutlicher hervortreten zu lassen, schraffirt versinnlichen:

Glycolsäure: $CH_2\left\{\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}\right.$

Oxalsäure: $\left|\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right.$

Die Glycolsäure hat eine unsymmetrische, die Oxalsäure symmetrische Structur. Bei letzterer finden sich die beiden Wasserstoffatome völlig gleich gestellt; sie befinden sich in der Nähe zweier Sauerstoffatome; bei ersterer aber befindet sich das eine Wasserstoffatom zwar ebenfalls in der Nähe zweier Sauerstoffatome, es ist das durch Metalle leicht vertretbare, das andere dagegen liegt in der Nähe zweier Wasserstoffatome; es verhält sich wie der typische Wassertoff eines Al-

Digitized by Google

kohols. Der Einfluss der Stellung der Atome und jener der benachbarten Atome, auf ihre Function wird hieraus deutlich ersichtlich.

So wie man die Radicale der fetten Säuren in ein einatomiges Alkoholradical und in Carbonyl auflösen kann, z. B.

Acetyl $= \mathrm{CH_3\,CO}$ Methylcarbonyl,

Die Radicale der Milchsäurereihe kann man in Carbonyl und ein zweiatomiges Alkoholradical, jene der Oxalsäurereihe in Dicarbonyl u. ein zweiatomiges Alkoholradical auflösen.

so kann man die Radicale der **Milchsäurereihe** auflösen in ein **zweiatomiges Alkoholradical** und **Carbonyl**:

Glycolyl $\mathrm{CH_2\,.\,CO''}$ = Methylencarbonyl,
Lactyl $\mathrm{C_2H_4\,.\,CO''}$ = Aethylencarbonyl
etc. etc.

und die Radicale der **Oxalsäurereihe** mit Ausnahme der Oxalsäure selbst in ein **zweiatomiges Alkoholradical** und **Dicarbonyl**, d. h. zweimal CO, während das Radical der Oxalsäure **Dicarbonyl** selbst ist. Z. B.:

Oxalyl $\mathrm{C_2O_2''} = 2(\mathrm{CO})$ = Dicarbonyl

Malonyl $\mathrm{C_3H_2O_2''} = \mathrm{CH_2}\left\{\begin{matrix}\mathrm{CO}\\\mathrm{CO}\end{matrix}\right.$ = Methylendicarbonyl

Succinyl $\mathrm{C_4H_4O_4''} = \mathrm{C_2H_4}\left\{\begin{matrix}\mathrm{CO}\\\mathrm{CO}\end{matrix}\right.$ = Aethylendicarbonyl

etc. etc.

a. Verbindungen der Alkoholradicale.

Methylenverbindungen.

Radical: Methylen $\mathrm{CH_2''}$.

Methylenverbindungen.

Dieses Radical ist im isolirten Zustande nicht bekannt, ebenso wenig kennt man seinen Alkohol; es sind nur einige Haloïdverbindungen desselben dargestellt und Sulfonsäuren. Diese Verbindungen, die übrigens von keinem praktischen Interesse sind, sind folgende:

Methylenjodür: $\left.\begin{matrix}\mathrm{CH_2''}\\\mathrm{J_2}\end{matrix}\right\}$.

Methylenjodür.

Farblose, angenehm riechende, das Licht stark brechende Flüssigkeit von 3,342 specif. Gew., bei 5° C., bei — 2° C. zu einer aus breiten glänzenden Blättern bestehenden Krystallmasse erstarrend. Siedet unter partieller Zersetzung bei 182°, unzersetzt im leeren Raume bei einer den Siedepunkt des Wassers wenig übersteigenden Temperatur.

Bildet sich bei Einwirkung von Natriumäthylat auf Jodoform und beim Erhitzen einer Mischung von Jodoform und Jod in zugeschmolzenen Glasröhren auf 150° C.

Behandelt man Methylenjodür mit essigsaurem Silber, so erhält man nach der Formelgleichung:

Digitized by Google

$$\left.\begin{matrix}\Theta H_2''\\J_2\end{matrix}\right\} + 2\left.\begin{matrix}\Theta_2 H_3 \Theta'\\Ag\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}(\Theta_2 H_3 \Theta')_2\\\Theta H_2''\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 2\left.\begin{matrix}Ag\\J\end{matrix}\right\}$$

Methylenjodür — 2 Mol. essigsaures Silber — 1 Mol. essigsaures Methylen — 2 Mol. Jodsilber

Essigsäure-Methylenäther: $\left.\begin{matrix}\Theta H_2''\\(\Theta_2 H_3 \Theta')_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$, als ölförmige, aromatisch **Essigsaures Methylen** riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, bei etwa 170° C. siedend. Essigsäure Methylenäther.

Behandelt man den Essigsäure-Methylenäther mit Kali, so entsteht essigsaures Kali, aber kein Methylenalkohol, sondern die Verbindung:

Dimethylenoxyd oder **Dioxymethylen**: $\left.\begin{matrix}\Theta H_2''\\\Theta H_2''\end{matrix}\right\}\Theta_2$.

Farblose, undeutlich krystallisirte Masse, beim Erhitzen auf 152° C. schmelzend, sublimirbar, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. Völlig neutral. Das Dimethylenoxyd ist der Essigsäure isomer. Oxydationsmittel verwandeln es in Kohlensäure und Wasser. Mit Wasser und Bleisuperoxyd in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, liefert es kohlensaures und ameisensaures Blei. Dimethylenoxyd.

Bei der Behandlung mit Ammoniak liefert es eine organische Base von der empirischen Formel $\Theta_6 H_{12} N_4$. Sie wurde Hexamethylenamin genannt. Eine rationelle Formel lässt sich vorläufig dafür nicht aufstellen. Hexamethylenamin und Methylenitan.

Bei der Behandlung mit Barytwasser endlich bildet sich eine amorphe, süss schmeckende, zuckerähnliche, aber optisch inactive und gährungsunfähige Substanz, welche den Namen Methylenitan erhalten hat. Die Analyse führt zu der Formel $\Theta_7 H_{14} \Theta_6$.

Das Dimethylenoxyd erhält man auch beim Erhitzen des essigsauren Aethylenäthers mit Silberoxyd allein und beim Erhitzen des genannten Aethers mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 100° C., beim Erhitzen von glycolsaurem und diglycolsaurem Kupfer mit concentrirter Schwefelsäure, endlich beim Kochen von Monochlormethyläther mit Wasser.

Methylensulfür: $\Theta H_2''\}S$.

Lässt man auf Methylenjodür eine alkoholische Lösung von einfach Schwefelkalium einwirken, so erhält man nach der Formelgleichung: Methylensulfür.

$$\left.\begin{matrix}\Theta H_2''\\J_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S = 2\left.\begin{matrix}K\\J\end{matrix}\right\} + \Theta H_2''\}S$$

Jodmethylen — Schwefelkalium — 2 Mol. Jodkalium — Methylensulfür

als weisses, lockeres, in indifferenten Lösungsmitteln beinahe unlösliches Pulver. Auch bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Zink und Salzsäure (H *in statu nascendi*) wird dieser Körper erhalten. Erhitzt man das Methylensulfür auf 150° C., so verwandelt es sich in

Dimethylensulfid: $\left.\begin{matrix} CH_2'' \\ CH_2'' \end{matrix}\right\} S_2$.

Dimethylensulfid.

Feine klinorhombische Prismen, erst über 200° C. schmelzend, aber sich auch bei niedrigerer Temperatur verflüchtigend. Es riecht zwiebelartig und löst sich in Schwefelkohlenstoff und Benzol.

Entsteht beim Erhitzen von Methylensulfür auf 150° C.

Methylendisulfonsäure: $CH_2 . 2SO_3H$ oder $CH_2\left\{\begin{matrix} SO_2\,OH \\ SO_2\,OH \end{matrix}\right.$

Methylendisulfonsäure.

Diese Säure, auch als Disulfomethylensäure, Disulfometholsäure, Methionsäure, methylenschweflige Säure bezeichnet, bildet sich auf mehrfache Weise: bei der Behandlung von Alkohol oder Aether mit Schwefelsäureanhydrid und bei der Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Acetamid, Methylcyanür und auf Milchsäure.

Krystallisirt in äusserst zerfliesslichen langen Nadeln, ihre Lösungen sind stark sauer. Sie ist sehr beständig und wird durch Kochen mit Salpetersäure nicht verändert. Giebt mit Basen zum Theil krystallisirbare Salze. Chlorbaryum scheidet aus ihren Lösungen sofort methylendisulfonsauren Baryt: $CH_2\left\{\begin{matrix} SO_2\,O \\ SO_2\,O \end{matrix}\right\} Ba''$, in perlmutterglänzenden Blättchen aus. Derselbe lässt sich aus kochender Salzsäure unzersetzt umkrystallisiren.

Aethylenverbindungen.

Radical: Aethylen C_2H_4.

Die Theorie der chemischen Structur sieht, wie bereits S. 42 gezeigt wurde, die mögliche Existenz zweier ungesättigter Moleküle von der Formel C_2H_4 voraus, nämlich:

$$\left\{\begin{matrix} CH_2 . \\ CH_2 . \end{matrix}\right. \quad \text{und} \quad \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH .. \end{matrix}\right.$$

Verschiedene Structur des Aethylens und Aethylidens.

worin die Punkte die ungesättigten Verwandtschaftseinheiten bedeuten. In der That sind zwei Chloride von der Formel $C_2H_4Cl_2$ bekannt, welche als Aethylenchlorid und Aethylidenchlorid bezeichnet werden. Letzterem, identisch mit einfach gechlortem Aethylchlorür und auch durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Aldehyd $\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CHO \end{matrix}\right.$ darstellbar, kommt nach seinen Bildungsweisen offenbar die Structurformel $\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CHCl_2 \end{matrix}\right.$ zu, für das Aethylenchorür bleibt daher nur die Formel $\left\{\begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_2Cl \end{matrix}\right.$ übrig. Das Aethyliden scheint für sich nicht existenzfähig zu sein, denn bei Versuchen, es aus seinen Verbindungen abzuscheiden, wandelt es sich stets in gewöhnliches Aethylen um. Aber auch über die Structur des freien Aethylens ist noch keine volle Gewissheit erlangt.

Digitized by Google

Während nämlich einige Chemiker der Ansicht sind, dass ungesättigte Moleküle auch im freien Zustande existiren können und daher dem freien Aethylen die Structurformel $\left\{\begin{array}{l} CH_2 \cdot \\ | \\ CH_2 \cdot \end{array}\right.$ zuertheilen, stellen andere Chemiker die Möglichkeit freier ungesättigter Moleküle in Abrede und erklären sich die Existenzfähigkeit des freien Aethylens durch doppelte Bindung der Kohlenstoffatome, was in nachstehender Formel und ihrer graphischen Darstellung zum Ausdruck kommt:

$$\left\{\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array}\right.$$

Bei den höheren Homologen des Aethylens wächst die Zahl der so möglichen Isomerien, aber alle diese Betrachtungen bewegen sich noch so ausschliesslich auf dem Gebiete der Speculation, dass selben an diesem Orte zu viel Raum zu geben nicht am Platze wäre.

Freies Aethylen. Oelbildendes Gas. Elaylgas: $\left\{\begin{array}{l} CH_2 \\ CH_2 \end{array}\right. .$

Freies Aethylen.

Die Eigenschaften dieses coërciblen Gases und seine praktischen Beziehungen sind bereits im I. Bande dieses Werkes 3te Aufl. S. 338 ausführlich erörtert. Dasselbe gilt von seinem Vorkommen und seinen Bildungsweisen. Am einfachsten erhält man es durch Erhitzen eines Gemenges von 1 Thl. Aethylalkohol und 5 bis 6 Thln. concentrirter Schwefelsäure (vergl. Bd. I, 3te Aufl. S. 339 u. 346). Die Theorie des Vorganges wird durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt:

$$C_2H_6O + H_2SO_4 = C_2H_4 + H_2SO_4 + H_2O.$$

Bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium liefert das Aethylen Ameisensäure und Oxalsäure. Bei beginnender Rothgluth dagegen vereinigt es sich mit Wasserstoff zu C_2H_6.

Während bei den Alkoholen der Methylreihe die Alkohole selbst der Ausgangspunkt für die übrigen Derivate sind, verhält es sich bei den Alkoholen der Form $C_nH_{2n+2}O_2$ anders. Hier sind es die Radikale selbst: die Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n}, welche zur Darstellung der übrigen Derivate und namentlich der Alkohole dienen. Wir werden daher die Verbindungen des Aethylens in genetischer Weise entwickeln.

Aethylen vereinigt sich mit 2 At. Cl, Br und J direct zu Aethylenchlorid, Aethylenbromid und Aethylenjodid.

Aethylenchlorid: $\left\{\begin{array}{l} CH_2Cl \\ CH_2Cl \end{array}\right. = C_2H_4Cl_2.$

Aethylenchlorid (Oel der holländischen Chemiker).

Das Aethylenchlorid stellt eine farblose Flüssigkeit dar, von angenehm ätherischem Geruch und süsslichem Geschmack. Sie siedet bei 85,5° C., ist in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether aber leicht löslich. Angezündet brennt sie mit grün gesäumter Flamme und wird in der Rothgluth in Kohle, Salzsäure und einen Kohlenwasserstoff zerlegt.

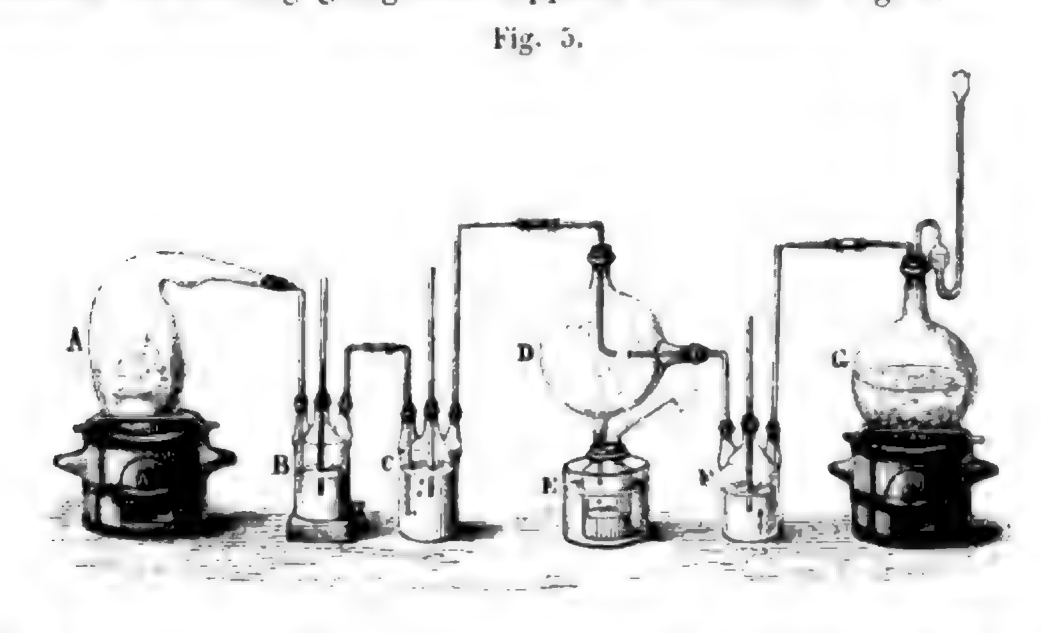
Digitized by Google

Durch weingeistige Kalilösung wird dem Aethylenchlorid Chlorwasserstoff entzogen und es entsteht die Verbindung C_2H_3Cl, **einfach gechlortes Aethylen**. Durch Einwirkung von Chlor auf Aethylenchlorid entstehen Substitutionsproducte, von denen weiter unten die Rede sein wird.

Diese Verbindung hat den Namen **Oel der holländischen Chemiker** erhalten, weil sie 1795 von einer Gesellschaft holländischer Chemiker entdeckt wurde.

Darstellung. Man erhält sie durch directe Einwirkung des Chlorgases auf ölbildendes Gas und durch Behandlung von Aethylenalkohol mit Phosphorchlorid. Den zur ersteren Darstellung geeigneten Apparat versinnlicht Fig. 5.

Fig. 5.



In der Retorte *A* entwickelt man aus einem Gemisch von Alkohol und concentrirter Schwefelsäure Aethylengas, leitet dasselbe in *B* durch concentrirte Schwefelsäure, um es von Alkohol- und Aetherdämpfen zu befreien, hierauf in *C* durch Kalilauge, um schweflige Säure und Kohlensäure zu binden, von wo es in den Ballon *D* gelangt. In dem Kolben *G* entwickelt man auf bekannte Weise Chlorgas und wäscht es in *F* mit Wasser. So wie die beiden Gase in dem Ballon *D* sich mischen, verbinden sie sich zu Aethylenchlorid, welches in Tropfen in die kalt gehaltene Flasche *E* rinnt. Durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure und Rectification wird es gereinigt.

Aethylidenchlorid. Durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Aldehyd, sowie durch die Behandlung von Aethylchlorür mit Chlor bildet sich eine mit dem Aethylenchlorid **isomere** Verbindung, das **Aethylidenchlorid** $\begin{cases} CH_3 \\ CHCl_2 \end{cases}$. Dasselbe hat ein geringeres specifisches Gewicht, einen niedrigeren Siedepunkt, denn es siedet schon bei 60° C. und wird von alkoholischer Kalilösung beinahe gar nicht angegriffen. Es riecht dem Chloroform täuschend ähnlich.

Aethylenbromid: $\begin{cases} CH_2Br \\ CH_2Br \end{cases} = C_2H_4Br_2$.

Aethylenbromid. Farblose, leicht bewegliche, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, bei 0° C. zu einer weissen camphorartigen Masse erstarrend. Siedet

Digitized by Google

bei 129° C., löst sich in Alkohol, Aether und concentrirter Essigsäure und hat bei 21° C. ein specif. Gewicht von 2,163.

Diese Verbindung bildet sich unmittelbar bei der Einwirkung von Brom auf ölbildendes Gas oder Aethylen.

Gegen weingeistige Kalilösung verhält es sich analog dem Aethylenchlorid. Es bildet sich nämlich einfach gebromtes Aethylen oder Bromäthylen:

$$Є_2H_4, Br_2 = Є_2H_3Br + HBr$$

Dieses zerfällt mit ammoniakalischer Silberlösung erwärmt in Acetylen, $Є_2H_2$ und Bromwasserstoff.

Aethylenjodid: $\left\{\begin{matrix} ЄH_2J \\ ЄH_2J \end{matrix}\right. = Є_2H_4J_2.$

Lange, seidenglänzende, bei 70° C. schmelzende, in einer Atmosphäre von ölbildendem Gase sublimirbare Nadeln. Aethylenjodid.

Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, beim Aufbewahren allmählich, bei 85° C. sogleich in Aethylen und Jod zerfallend.

Verhält sich gegen weingeistige Kalilösung ähnlich wie die vorhergehenden Verbindungen.

Das Aethylenjodid bildet sich durch directe Einwirkung von Jod auf ölbildendes Gas im Sonnenlichte und bei der Zersetzung des Jodäthyls durch Hitze:

$$2(Є_2H_5J) = Є_2H_4J_2 + Є_2H_4 + 2H$$

Behandelt man Aethylenbromid oder Jodid mit essigsaurem Silber, so wird Jod- oder Bromsilber abgeschieden und essigsaures Aethylen oder Essigsäure-Aethylenäther gebildet. Der Vorgang erfolgt nach der Formelgleichung:

$$\left.\begin{matrix} Є_2H_4'' \\ Br_2 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} (Є_2H_3Θ')_2 \\ Ag_2 \end{matrix}\right\}Θ_2 = \left\{\begin{matrix} Ag_2 \\ Br_2 \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} (Є_2H_3Θ')_2 \\ Є_2H_4'' \end{matrix}\right\}Θ_2$$

Aethylenbromid — 2 Mol. essigsaures Silber — 2 Mol. Bromsilber — 1 Mol. essigsaures Aethylen

Essigsäure-Aethylenäther: $\left.\begin{matrix} Є_2H_4'' \\ (Є_2H_3Θ')_2 \end{matrix}\right\}Θ_2.$
(Zweifach essigsaures Glycol)

Farblose Flüssigkeit, bei gewöhnlicher Temperatur fast geruchlos, bei höherer Temperatur schwach nach Essigsäure riechend. Siedet bei 185° C. und destillirt unzersetzt über. Der Essigsäure-Aethylenäther ist vollkommen neutral, schwerer als Wasser und in diesem wenig löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch Basen zerfällt er in essigsaure Salze und Aethylenalkohol. Essigsäure-Aethylenäther (zweifach essigsaures Glycol).

Zur Reindarstellung des essigsauren Aethylens destillirt man, nach der Trennung des gebildeten Bromsilbers, das Product der Einwirkung von Aethylenbromid auf essigsaures Silber, fängt das zwischen 160° bis 200° C. übergehende besonders auf und rectificirt das durch Essigsäure noch saure Destillat wiederholt über Bleioxyd. Darstellung.

Digitized by Google

Einfach Essigsäure-Aethylenäther: $\left.\begin{matrix}Є_2H_4'' \\ Є_2H_3Θ' \\ H\end{matrix}\right\}Θ_2$.
(Einfach essigsaures Glycol)

Einfach-Essigsäure-Aethylenäther.

Derselbe ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, schwerer als Wasser, und mischbar mit letzterem und mit Alkohol. Siedet bei 182° C.

Diese Verbindung steht zum Aethylenalkohol in einer ähnlichen Beziehung, wie ein saures Salz zu einer zweibasischen Säure.

Man erhält den einfach Essigsäureäthylenäther leicht durch Erwärmen von Aethylenbromid mit einer alkoholischen Auflösung von essigsaurem Kali, ebenso bildet er sich beim Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit Aethylenalkohol.

Weitere zusammengesetzte Aether des Aethylens.

Von weiteren zusammengesetzten Aethern des Aethylenalkohols sind nachstehende dargestellt:

$\left.\begin{matrix}Є_2H_4'' \\ (Є_4H_7Θ')_2\end{matrix}\right\}Θ_2$ Buttersäure-Aethylenäther

$\left.\begin{matrix}Є_2H_4'' \\ (Є_5H_9Θ')_2\end{matrix}\right\}Θ_2$ Valeriansäure-Aethylenäther

$\left.\begin{matrix}Є_2H_4'' \\ (Є_{18}H_{35}Θ')_2\end{matrix}\right\}Θ_2$ Stearinsäure-Aethylenäther

$\left.\begin{matrix}Є_2H_4'' \\ (Є_7H_5Θ')_2\end{matrix}\right\}Θ_2$ Benzoesäure-Aethylenäther

$\left.\begin{matrix}Є_2H_4'' \\ Є_4H_7Θ' \\ Є_2H_3Θ'\end{matrix}\right\}Θ_2$ Butter-Essigsäure-Aethylenäther

$\left.\begin{matrix}Є_2H_4'' \\ Є_5H_9Θ' \\ Є_2H_3Θ'\end{matrix}\right\}Θ_2$ Valerian-Essigsäure-Aethylenäther

$\left.\begin{matrix}Є_2H_4'' \\ Є_4H_4Θ_2''\end{matrix}\right\}Θ_2$ Bernsteinsäure-Aethylenäther

Da diese Verbindungen ausschliesslich nur von theoretischem Interesse sind, so möge ihre Aufzählung genügen. Aus obigen Formeln ersieht man, dass auch gemischte zusammengesetzte Aethylenäther, d. h. solche dargestellt werden können, in welchen die beiden typischen H-Atome des Aethylenalkohols durch zwei verschiedene einatomige Säureradicale vertreten werden können.

Aethylenalkohol.

Syn. Glycol, Aethylglycol.

$\left.\begin{matrix}Є_2H_4'' \\ H_2\end{matrix}\right\}Θ_2$ Typenformel.

$\left\{\begin{matrix}ЄH_2ΘH \\ ЄH_2ΘH\end{matrix}\right.$ Structurformel.

Lässt man auf Essigsäure-Aethylenäther Kali einwirken, so bildet sich Aethylenalkohol nach der Formelgleichung:

$$\left.\begin{matrix}Є_2H_4'' \\ (Є_2H_3Θ')_2\end{matrix}\right\}Θ_2 + \left.\begin{matrix}K_2 \\ H_2\end{matrix}\right\}Θ_2 = \left.\begin{matrix}Є_2H_4'' \\ H_2\end{matrix}\right\}Θ_2 + \left.\begin{matrix}(Є_2H_3Θ')_2 \\ K_2\end{matrix}\right\}Θ_2$$

Essigsäure-Aethylenäther — 2 Mol. Kaliumhydroxyd — Aethylenalkohol — 2 Mol. essigsaures Kalium

Aethylenalkohol (Glycol).

Der Aethylenalkohol stellt eine wasserhelle, etwas dickliche, süss schmeckende Flüssigkeit dar, die bei etwa 195° C. siedet und in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich ist. Sein Dampf lässt sich ent-

zünden. Durch oxydirende Agentien wird der Aethylenalkohol in Glycolsäure und dann in Oxalsäure übergeführt:

$$\underset{\text{Aethylenalkohol}}{C_2H_6O_2} + 2O = \underset{\text{Glycolsäure}}{C_2H_4O_3} + H_2O$$

$$\underset{\text{Aethylenalkohol}}{C_2H_6O_2} + 4O = \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2O_4} + 2H_2O$$

Bei vorsichtig geleiteter Oxydation mit Salpetersäure entsteht auch Glyoxalsäure. Beim Erhitzen mit Kalihydrat liefert er ebenfalls Oxalsäure. Beim Erhitzen mit Chlorzink Aldehyd.

Man erhält den Aethylenalkohol durch Einwirkung von Kalihydrat auf Essigsäure-Aethylenäther. Man erhitzt nach der, unter Wärmeentwickelung vor sich gehenden Reaction, allmählich bis auf 250° bis 260° C., wobei der Aethylenalkohol überdestillirt. Durch Rectification wird er gereinigt. Den Vorgang versinnlicht nachstehende Formelgleichung: Darstellung.

$$\underset{\text{Essigsäure-Aethylenäther}}{\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\(C_2H_3O')_2\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{2 Mol. Kalihydrat}}{\left.\begin{matrix}K_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2} = \underset{\text{2 Mol. essigsaures Kali}}{\left.\begin{matrix}K_2\\(C_2H_3O')_2\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Aethylenalkohol}}{\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2}$$

Auch bei der directen Einwirkung von Wasser auf Aethylenoxyd bei höherer Temperatur und in zugeschmolzenen Röhren erhält man Aethylenalkohol: $C_2H_4O + H_2O = C_2H_6O_2$.

Behandelt man Aethylenalkohol mit Salzsäure, so geht er in Aethylenoxychlorür über.

Aethylenoxychlorür; Glycolchlorhydrin: $\left\{\begin{matrix}CH_2OH\\CH_2Cl\end{matrix}\right.$.
(Salzsaurer Glycoläther)

Die Bildung dieser Verbindung erfolgt nach dem Structurformel-Schema:

$$\underset{\text{Aethylenalkohol}}{\left\{\begin{matrix}CH_2OH\\CH_2OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Salzsäure}}{\left\{\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Aethylenchlorür}}{\left\{\begin{matrix}CH_2OH\\CH_2Cl\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Wasser}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Farblose, bei 128° siedende Flüssigkeit, mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar. Natriumamalgam (H *in statu nascendi*) verwandelt Aethylenoxychlorür in Aethylalkohol: $C_2H_5ClO + 2H = HCl + C_2H_6O$. Aethylenoxychlorür u. Aethylenoxybromür.

Die einfachste Darstellungsweise des Aethylenoxychlorürs besteht darin, gleiche Volumina von Aethylenoxyddampf und Salzsäuredampf zu mischen. Die Vereinigung erfolgt durch Addition. Auch

Aethylenoxybromür: $\left\{\begin{matrix}CH_2OH\\CH_2Br\end{matrix}\right.$

sowie **Aethylenacetyloxychlorür** (Glycolchloracetin): $\left\{\begin{matrix}CH_2O.C_2H_3O\\CH_2Cl\end{matrix}\right.$

sind dargestellt. In letzterer Verbindung ist der Wasserstoff der Hydroxylgruppe des Aethylenoxychlorürs durch das einwerthige Radical A c e t y l ersetzt. Glycolchloracetin.

Aethylenäther; Aethylenoxyd: $C_2H_4'' \} \Theta$ oder $\left\{ \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} \right. \Theta$,

wird erhalten durch Einwirkung von Kalihydrat auf Aethylenoxychlorür nach der Gleichung:

$$\left\{ \begin{matrix} CH_2\Theta H \\ CH_2Cl \end{matrix} \right. + \left. \begin{matrix} K \\ H \end{matrix} \right\} \Theta = \left\{ \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} \right. \Theta + \left\{ \begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix} \right. + \left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} \Theta$$

Aethylenoxychlorür Kalihydrat Aethylenäther Chlorkalium Wasser

Aethylenoxyd.

Diese dem Aldehyd isomere, aber davon wesentlich verschiedene Verbindung ist eine schon bei 13,5° C. siedende, demnach sehr flüchtige Flüssigkeit, welche sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischt. Sie verbindet sich weder mit sauren schwefligsauren Alkalien, noch giebt sie mit Ammoniak dem Aldehyd-Ammoniak analoge Verbindungen, sondern vereinigt sich mit letzterem zu starken Basen. Der Aethylenäther verhält sich in vielfacher Beziehung wie ein kräftig basisches Metalloxyd. Nicht nur verbindet er sich direct mit Säuren zu zusammengesetzten Aethern, sondern auch mit Wasser unmittelbar zu Aethylenalkohol, ja er fällt sogar gewisse Metalloxyde aus ihren Salzen, so Eisenoxyd, Kupferoxyd, Thonerde und Magnesia. dagegen wird er von Kali und von Kalk aus seiner Verbindung mit Salzsäure abgeschieden.

Verhält sich wie ein basisches Metalloxyd

Erhitzt man Aethylenoxyd mit Aethylenalkohol, so vereinigen sich beide Substanzen durch einfache Addition zu complexeren, das Aethylen mehrmals enthaltenden Verbindungen, die ihrerseits polyatomige Alkohole sind (Polyäthylenalkohole s. unten).

Durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht das Aethylenoxyd sowie der Aldehyd in Weingeist über.

und vereinigt sich mit Ammoniak zu starken organischen Basen.

Mit Ammoniak vereinigt er sich direct zu starken sauerstoffhaltigen Basen (Oxyäthylenbasen s. unten).

Behandelt man es endlich mit Brom, so vereinigt es sich damit zu der in gelbrothen Krystallen anschiessenden Verbindung $(C_2H_4\Theta)_2Br_2$, die bei der Behandlung mit metallischem Quecksilber in

Diäthylenoxyd.

Diäthylenoxyd, $(C_2H_4)_2\Theta_2$, übergeht. Letzteres stellt farblose, bei + 9° schmelzende und bei 202° C. siedende, in Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen lösliche Krystalle dar; im geschmolzenen Zustande eine schwach aber angenehm riechende ölige Flüssigkeit. Verbindet sich weder mit Ammoniak noch mit Säuren.

Gemischte Aethylenäther.

Gemischte Aethylenäther. So wie die zwei Atome typischen Wasserstoffs im Aethylenalkohol durch Säureradicale vertreten werden können, so können sie auch durch einatomige Alkoholradicale oder Metalle vertreten werden. Von diesem Standpunkte ausgehend, sind derartige Verbindungen wirklich dargestellt, nämlich:

Bimethyläthylenäther	$\left. \begin{matrix} C_2H_4'' \\ (CH_3')_2 \end{matrix} \right\} \Theta_2$	ätherisch riechende Flüssigkeit von 0,855 specif. Gewicht u. 65° C. Siedepunkt.
Biäthyläthylenäther	$\left. \begin{matrix} C_2H_4'' \\ (C_2H_5')_2 \end{matrix} \right\} \Theta_2$	ebenso; specif. Gewicht 0,7993, Siedepunkt 123,5.

Digitized by Google

Methyläthyläthylenäther $\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\ C_2H_3'\\ C_2H_5'\end{matrix}\right\}O_2$ ebenso.

Monäthyläthylenäther $\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\ C_2H_5'\\ H\end{matrix}\right\}O_2$ ätherische Flüssigkeit von angenehmem Geruch.

Aethylenate.

Auch den **Metallverbindungen** der einatomigen Alkohole, dem Kalium-Natrium-Aethylat, -Methylat etc. analoge Verbindungen des Aethylenalkohols sind dargestellt, so namentlich:

Mononatriumäthylenat $\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\ Na\\ H\end{matrix}\right\}O_2$

Dinatriumäthylenat $\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\ Na_2\end{matrix}\right\}O_2$

(beide:) Bildet sich bei der Behandlung von Aethylenalkohol mit Natrium.

Kaliumäthyläthylenat $\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\ C_2H_5'\\ K\end{matrix}\right\}O_2$ Entsteht bei der Behandlung von Monäthyläthylenäther mit Natrium. Feste weisse Masse.

Aethylensulfid: C_2H_4S oder $\left\{\begin{matrix}CH_2\\ CH_2\end{matrix}\right\}S$.

Diese Verbindung wird bei der Einwirkung einer alkoholischen Auflösung von Aethylenbromid auf einfach Schwefelkalium und Destillation erhalten, wobei es sich aus den übergehenden Dämpfen krystallinisch absetzt:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\ Br_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\ K\end{matrix}\right\}S = C_2H_4S + 2\,KBr$$

Aethylenbromid — Schwefelkalium — Aethylensulfid — 2 Mol. Bromkalium

Aethylensulfid.

Weisser, pulverförmiger Körper, bei 110° C. schmelzend, bei etwa 200° C. sublimirend; verdunstet aber schon merklich bei gewöhnlicher Temperatur. Unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Wasser krystallinisch gefällt.

Das Aethylensulfid verbindet sich mit Brom zu der Verbindung $C_2H_4SBr_2$.

Durch Behandlung der Verbindung des Aethylensulfids mit Brom: $C_2H_4SBr_2$, mit Silberoxyd und Wasser, oder durch Kochen des Aethylensulfids mit Salpetersäure erhält man die Verbindung C_2H_4SO. Farblose, rhomboëdrische, in Wasser lösliche Krystalle.

Bei längerer Einwirkung der Salpetersäure in zugeschmolzenen Röhren entsteht die Verbindung $C_2H_4SO_2$, unlöslich in Wasser, löslich in concentrirter Salpetersäure, woraus sie sich unverändert in kleinen Krystallen abscheidet.

Aethylensulfhydrat: $\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\ H_2\end{matrix}\right\}S_2$ oder $\left\{\begin{matrix}CH_2SH\\ CH_2SH\end{matrix}\right.$.
(Aethylenmercaptan)

Das Aethylenmercaptan bildet sich in ganz analoger Weise wie das Aethylmercaptan, nämlich durch Einwirkung von Aethylenbromid auf

Digitized by Google

eine alkoholische Lösung von Kaliumhydrosulfid nach folgender Formelgleichung:

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2 H_4'' \\ Br_2\end{matrix}\right\} + 2\left.\begin{matrix}K \\ H\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}\Theta_2 H_4'' \\ H_2\end{matrix}\right\}S_2 + 2\left.\begin{matrix}K \\ Br\end{matrix}\right\}$$

Aethylenbromid — 2 Mol. Kaliumhydrosulfid — Aethylenmercaptan — 2 Mol. Bromkalium

Aethylenmercaptan.

Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,123 specif. Gewicht, bei 146° C. siedend, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Auch in Kalilauge löst es sich und wird aus dieser Lösung durch Säuren unverändert abgeschieden. Scheint sich mit Ammoniak verbinden zu können. Mit den Salzen der schweren Metalle giebt es den Mercaptiden analoge Niederschläge.

Das Aethylenbleimercaptid, $\left.\begin{matrix}\Theta_2 H_4'' \\ Pb''\end{matrix}\right\}S_2$, ist ein eigelber Niederschlag.

Bei der Behandlung mit Salpetersäure geht das Aethylenmercaptan in Disulfoäthylensäure über.

Aethylenoxyhydrosulfid: $\left.\begin{matrix}\Theta_2 H_4'' \\ H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta \\ S\end{matrix}$ oder $\left\{\begin{matrix}\Theta H_2 \Theta H \\ \Theta H_2 S H\end{matrix}\right.$
(Aethylenoxysulfid)

Behandelt man Aethylenoxychlorid mit Kaliumsulfhydrat, so erhält man diese Verbindung nach der Formelgleichung:

$$\left\{\begin{matrix}\Theta H_2 \Theta H \\ \Theta H_2 Cl\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K \\ H\end{matrix}\right\}S = \left\{\begin{matrix}\Theta H_2 \Theta H \\ \Theta H_2 S H\end{matrix}\right. + KCl$$

Aethylenoxychlorid — Kaliumsulfhydrat — Aethylenoxysulfid — Chlorkalium

als eine farblose schwere Flüssigkeit, die nicht in Wasser, leicht aber in Alkohol löslich ist und dem Mercaptan ähnlich riecht. Durch Salpetersäure wird das Aethylenoxysulfid in Isäthionsäure (siehe unten) verwandelt.

Auch ein dem Diäthylenoxyd entsprechendes:

Diäthylensulfid.

Diäthylensulfid: $(\Theta_2 H_4)_2 S_2$, ist dargestellt.

Stickstoffbasen des Aethylens.

Stickstoffbasen des Aethylens.

Das Aethylen lässt sich so wie das einatomige Aethyl in das Molekül des Ammoniaks oder des Ammoniums einführen und erzeugt so Substanzen von ausgesprochen basischem Charakter. Durch die zweiatomige Natur des Aethylens ist es aber bedingt, dass diese Basen sich vom secundären Typus Ammoniak oder Ammoniumoxydhydrat ableiten, demnach Diaminbasen oder Diammoniumbasen sind. Ihre Bildungsweisen sind in der Regel analog denjenigen der Aminbasen der einatomigen Alkoholradicale.

Aethylendiamin: $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_4''\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$ oder $\left\{\begin{matrix}\Theta H_2NH_2\\ \Theta H_2NH_2\end{matrix}\right.$.

Das Aethylendiamin ist eine farblose Flüssigkeit von schwach ammoniakalischem Geruch und ätzendem Geschmack. Es reagirt stark alkalisch, neutralisirt Säuren vollkommen und siedet bei 120° C. Specifisches Gewicht des Dampfes: 2,00. **Aethylendiamin.**

Das Aethylendiamin ist eine zweisäurige Base wie die Diamine überhaupt und bildet mit 2 Mol. Säure krystallisirbare Salze. Mit 1 Mol. Wasser verbindet es sich zu einem schwer zersetzbaren Hydrat. Salpetrige Säure zersetzt das Aethylendiamin unter Entwickelung von Stickgas; es bilden sich dabei Oxalsäure, Aethylenoxyd und als intermediäres Product: ein nicht näher untersuchter krystallisirbarer Körper.

Das Aethylendiamin bildet sich bei der Einwirkung von Aethylenbromür oder -jodür auf Ammoniak nach der Formelgleichung:

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_4''\\ Br_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H_2\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2 = \left.\begin{matrix}H_2\\ Br_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_4''\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$$

Durch successive Behandlung des Aethylendiamins mit Aethyljodür entstehen die gemischten Diamine:

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_4''\\ (\Theta_2H_5')_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2 \qquad \left.\begin{matrix}\Theta_2H_4''\\ (\Theta_2H_5')_2\\ (\Theta_2H_5')_2\end{matrix}\right\}N_2 \qquad \text{und} \qquad \left.\begin{matrix}\Theta_2H_4''\\ (\Theta_2H_5')_2\\ (\Theta_2H_5')_2\end{matrix}\right\}N_2 \left.\begin{matrix}(\Theta_2H_5')_2\\ J_2\end{matrix}\right\}$$

Diäthyläthylendiamin — Tetrāthyläthylendiamin — Hexäthylendiammoniumjodür

Letztere Verbindung, das Jodür einer Diammoniumbase, nimmt weiteres Aethyl als eine gesättigte Verbindung nicht mehr auf.

Diäthylendiamin: $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_4''\\ \Theta_2H_4''\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$ oder $\left\{\begin{matrix}\Theta H_2N\Theta_2H_4\\ \Theta H_2NH_2\end{matrix}\right.$.

Farblose, bei 170° C. siedende Flüssigkeit. Ihre Dampfdichte ist 2,9, was mit obiger Formel übereinstimmt. **Diäthylendiamin.**

Das Diäthylendiamin bildet sich bei der Einwirkung von Aethylenbromür auf Ammoniak in den Verhältnissen nachstehender Formelgleichung:

$$2\left.\begin{matrix}\Theta_2H_4''\\ Br_2\end{matrix}\right\} + 4\left.\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}\Theta_2H_4''\\ \Theta_2H_4''\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2 + 2\left.\begin{matrix}H\\ Br\end{matrix}\right\} + NH_4Br$$

Bei der Behandlung mit Jodäthyl liefert das Diäthylendiamin eine flüchtige Base und eine nicht flüchtige Diammoniumbase: Diäthyldiäthylendiamin $(\Theta_2H_4'')_2(\Theta_2H_5')_2N_2$ und

Teträthyldiäthylendiammoniumjodür: $(\Theta_2H_4'')_2(\Theta_2H_5')_4N_2J_2$.

Jodmethyl verhält sich gegen die Aethylendiamine ganz analog dem Jodäthyl; es erzeugt leicht krystallisirbare gemischte Basen, so z. B.:

Digitized by Google

Hexamethyläthylendiammoniumjodür: $C_2H_4''(CH_3')_6N_2J$ und Tetramethyldiäthylendiammoniumjodür: $(C_2H_4')_2(CH_3')_4N_2J$. Diese und alle ähnlichen Jodüre verwandeln sich bei der Behandlung mit Silberoxyd in leicht lösliche sehr ätzende Basen, deren in Wasser schwer lösliche Platindoppelsalze in Prismen krystallisiren.

Triäthylendiamin: $\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\C_2H_4''\\C_2H_4''\end{matrix}\right\}N_2$ oder $\left\{\begin{matrix}CH_2NC_2H_4\\CH_2NC_2H_4\end{matrix}\right.$.

Triäthylendiamin.

Diese Base stellt eine bei 210° C. siedende, noch wenig studirte Flüssigkeit dar.

Man erhält sie bei der Einwirkung von Aethylenbromür auf Ammoniak in den Verhältnissen nachstehender Formelgleichung:

$$3C_2H_4Br_2 + 6NH_3 = C_6H_{12}N_2 + 2HBr + 4NH_4Br$$

Die bromwasserstoffsauren Salze sämmtlicher Aethylendiamine werden durch Kali zersetzt; die freigewordenen Basen vereinigen sich dabei aber mit Wasser zu Hydraten, welche erst durch Destillation über festes Aetzkali ihr Hydratwasser verlieren und durch fractionirte Destillation getrennt werden.

Tri- und Tetramine des Aethylens.

Triamine und Tetramine des Aethylens. Sie bilden sich bei der Einwirkung der Bromüre des Aethylens auf Ammoniak nach den nachstehenden Formelgleichungen:

$$\underset{\text{Aethylenbromür}}{2C_2H_4Br_2} + 4NH_3 = \underset{\text{Diäthylentriammoniumtribromür}}{(C_2H_4'')_2H_8N_3,Br_3} + H_4NBr$$

$$\underset{\text{Aethylenbromür}}{3C_2H_4Br_2} + 6NH_3 = \underset{\text{Triäthylentetrammoniumtetrabromür}}{(C_2H_4'')_3H_{10}N_4,Br_4} + 2(NH_4Br)$$

Diäthylentriammoniumbromür und Triäthylentetrammoniumtetrabromür finden sich in der That unter den Producten der Einwirkung des Aethylenbromürs auf Ammoniak.

Destillirt man das erstgenannte Tribromür mit Kali, so gehen Triaminbasen zwischen 200° und 230° C. über, nämlich:

$$\underset{\text{Diäthylentriamin}}{\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\C_2H_4''\\H_5\end{matrix}\right\}N_3} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Triäthylentriamin}}{\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\C_2H_4''\\C_2H_4''\\H_3\end{matrix}\right\}N_3}$$

Diäthylentriamin und Triäthylentriamin.

Beide Basen sind stark alkalische Flüssigkeiten, lösen sich in jedem Verhältniss in Alkohol und Wasser, sind fast unlöslich in Aether und bilden weniger leicht Hydrate wie die Diamine. Das Diäthylentriamin siedet annähernd bei 208°, das Triäthylentriamin bei 216° C. Sie bilden mit Säuren drei Reihen von Salzen mit 1, 2 und 3 Mol. Säure. Die Salze sind meist prachtvoll krystallisirt. Auch die Platindoppelsalze zeichnen sich durch eminente Krystallisationsfähigkeit aus.

Auch gemischte Triaminbasen des Aethylens sind dargestellt, so z. B.:

Digitized by Google

$$\left.\begin{matrix}(\Theta_2H_4'')_2\\(\Theta_2H_5')_3\\H_2\end{matrix}\right\}N_3 \qquad \left.\begin{matrix}(\Theta_2H_4'')_3\\(\Theta_2H_5')_3\end{matrix}\right\}N_3$$

Diäthylentriäthyltriamin Triäthylentriäthyltriamin

Triäthylentetramin, $\left.\begin{matrix}(\Theta_2H_4'')_3\\H_6\end{matrix}\right\}N_4$, ist noch wenig studirt; sein Platindoppelsalz, Triäthylentetrammonium-Platinchlorid, ist ein blassgelbes amorphes Pulver.

Die Zahl der bisher dargestellten mehratomigen Ammoniak- und Ammoniumbasen des Aethylens ist bereits eine sehr beträchtliche; da aber alle diese Körper vorläufig nur ausschliesslich theoretisches Interesse beanspruchen können, so mag die Anführung der oben erwähnten genügen. Sie erläutern hinreichend die vor allem wichtige Thatsache, dass die mehratomigen Alkoholradicale, indem sie mehrere Ammoniakmoleküle zusammenzuankern vermögen, eine noch weit grössere Anzahl von Basen liefern können, wie die einatomigen Alkoholradicale, sowie dass wir durch sie zu immer höher und höher zusammengesetzten Verbindungen dadurch gelangen, dass der typische Wasserstoff aller dieser polyatomigen Ammoniak- und Ammoniumbasen durch andere einatomige Alkoholradicale vertretbar ist.

Oxyäthylenbasen.

Durch die Behandlung von Aethylenoxyd mit concentrirtem wässerigem Ammoniak bilden sich durch einfache Synthese: durch directe Vereinigung der Moleküle des Aethylenoxydes und des Ammoniaks Verbindungen von stark basischen Eigenschaften, welche man Oxyäthylenbasen oder auch wohl Aethylenoxamine genannt hat. Oxyäthylenbasen.

Diese Basen bilden sich übrigens auch bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak, oder von Aminbasen auf Aethylenoxychlorür.

Derartige Verbindungen sind:

$(\Theta_2H_4'')H_2N(\Theta H)$	$(\Theta_2H_4'')_2HN(\Theta H)_2$	$(\Theta_2H_4'')_3N(\Theta H)_3$	$(\Theta_2H_4'')_4N(\Theta H)_4$
Aethylenoxyamin	Diäthylenoxyamin	Triäthylenoxyamin	Teträthylenoxyamin

Eine hierher gehörige Verbindung ist auch Aethylentrimethyloxyamin oder Oxäthyltrimethylammoniumoxydhydrat: $(\Theta H_3')_3\,(\Theta_2H_4'')(\Theta H)N(\Theta H)$, eine starke Base, deren Bromverbindung man bei der Einwirkung von Trimethylamin auf Aethylenbromür durch einfache Addition: $(\Theta H_3')_3N + \Theta_2H_4''Br_2$ und deren Chlorverbindung man auf ähnliche Weise durch Einwirkung von Aethylenoxychlorür auf Trimethylamin erhält. Diese Base gewinnt ein besonderes Interesse dadurch, dass sie als Bestandtheil des Nervengewebes und der Galle nachgewiesen wurde. Wir werden sie unter der Bezeichnung: Neurin weiter unten beschreiben. Aethylentrimethyloxyamin ist identisch mit Neurin.

Diäthylen- und Triäthylenoxamin werden durch directe Einwirkung von Ammoniak auf Aethylenoxyd erhalten, Aethylenoxyamin bei der Einwirkung von Ammoniak auf Aethylenoxychlorür.

Die Oxyäthylenbasen sind noch sehr unvollkommen beschrieben. Im freien Zustande stellen sie syrupartige Flüssigkeiten von deutlich alkalischer Reaction dar, welche die Salzsäure unter Bildung krystallisirbarer Salze neu-

Digitized by Google

tralisiren und sich mit Platinchlorid zu ebenfalls krystallisirbaren gelben Doppelsalzen vereinigen.

Behandelt man Triäthylenoxyamin mit 1, 2, 3 und 4 Mol. Aethylenoxyd, so entstehen sauerstoffhaltige Basen von immer zunehmender Complication und in dem Maasse, als sich das Aethylenoxyd in diesen Verbindungen anhäuft, schwächt sich ihr basischer Charakter ab. Die Krystallisationsfähigkeit ihrer Salze und namentlich ihrer Platindoppelsalze nimmt in gleichem Maasse ab. Es tritt also auch hier die bezeichnende Eigenthümlichkeit des Aethylens als eines zweiatomigen Alkoholradicals auf, sich in Verbindungen anzuhäufen.

Phosphor- und Arsenbasen des Aethylens.

Phosphor- und Arsenbasen des Aethylens.

Die Phosphor- und Arsenderivate der einatomigen Alkoholradicale, wie des Aethyls, Methyls u. s. w., erhält man bekanntlich durch die Einwirkung von Phosphorchlorür, oder Arsenchlorür auf die Zinkverbindungen der Alkoholradicale (Zinkäthyl, Zinkmethyl u. s. w.). Man erhält auf diese Weise Triäthylphosphin, Trimethylphosphin, Triäthylarsin etc.

Behandelt man in analoger Weise Aethylenbromür: $\Theta_2 H_4 Br_2$, mit Triäthylphosphin oder Triäthylarsin, so erhält man, wie dies aus der nun schon wiederholt constatirten Eigenthümlichkeit des Aethylens, sich in Verbindungen anzuhäufen, von vornherein zu erwarten ist, zahlreiche basische phosphor- und arsenhaltige Aethylenderivate. Da die Zahl und die complexe Zusammensetzung derselben für den Anfänger geradezu verwirrend ist, und sie nur theoretisches Interesse, in diesem Sinne aber allerdings ein hohes, beanspruchen können, so beschränken wir uns darauf, die Existenz derartiger Verbindungen zu constatiren.

Sulfonsäuren des Aethylens.

Sulfonsäuren des Aethylens.

Wir zählen hierher einige auf verschiedene Weise unter der Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure und des Schwefelsäureanhydrids entstehende Verbindungen des Aethylens.

Aethylenschwefelsäure: (Sulfoglycolsäure) $\Theta_2 H_4''\left\{\begin{matrix}\Theta S \Theta_3 H \\ \Theta H\end{matrix}\right.$ oder $\left.\begin{matrix}\Theta_2 H_4'' \\ S\Theta_2'' \\ H_2\end{matrix}\right\} \Theta_3$.

Aethylenschwefelsäure.

Diese Säure ist nur in Gestalt ihres Barytsalzes bekannt, welches man erhält, wenn man Aethylenalkohol mit concentrirter Schwefelsäure gelinde erwärmt, mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Baryt sättigt und zur Krystallisation abdampft. Durch Erhitzen mit Barytwasser zerfällt das Salz in schwefelsauren Baryt und Aethylenalkohol.

Die Säure ist einbasisch.

Aethylendisulfonsäure: (Disulfäthylensäure, Disulfätholsäure) $\Theta_2 H_4''\left\{\begin{matrix}S\Theta_3 H \\ S\Theta_3 H\end{matrix}\right.$.

Aethylendisulfonsäure.

Schwierig krystallisirbare, zerfliessliche, in Wasser lösliche, stark sauer reagirende und schmeckende Masse.

Digitized by Google

Aethylendisulfonsaurer Baryt: $C_2H_4Ba''S_2O_6$, krystallisirt in sechsseitigen Blättern und lässt sich aus verdünnter kochender Salpetersäure unzersetzt umkrystallisiren. Leicht löslich in Wasser.

Man erhält die Aethylendisulfonsäure auf mehrfache Weise. So bei der Behandlung des Aethylensulfhydrats, des Oxysulfocarbonsäure-Aethylenathers und des Sulfocarbonsäure-Aethylenäthers mit concentrirter Salpetersäure und durch die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Propionamid oder auf Aethylcyanür (Propionitril).

Isäthionsäure: (Aethylenschweflige Säure) $C_2H_4''\begin{cases}OH\\SO_3H\end{cases}$.

In Wasser ungemein leicht lösliche, zerfliessliche Krystallnadeln, kann in Wasser gelöst gekocht werden, ohne sich zu zersetzen, wodurch sie sich von der isomeren Aetherschwefelsäure unterscheidet. Isäthionsäure.

Ihre Salze sind meist leicht krystallisirbar und in Wasser löslich.

Der isäthionsaure Baryt krystallisirt in kleinen glänzenden Blättchen, und zersetzt sich erst beim Erhitzen über 300° C. Isäthionsaures Ammoniak, $C_2H_5(NH_4)SO_4$, krystallisirt in rhombischen Tafeln. Beim Erhitzen auf 200° C. liefert dieses Salz unter Verlust von 1 Mol. Wasser Taurin, einem sehr interessanten bei Gelegenheit der Gallenbestandtheile näher zu beschreibenden Körper.

$$\underset{\text{Isäthionsaures Ammonium}}{C_2H_9NSO_4} - H_2O = \underset{\text{Taurin}}{C_2H_7NSO_3}$$

Die Isäthionsäure ist, wie aus ihrer Formel hervorgeht, eine mehratomige aber nur einbasische Säure, d. h. ihre Salze enthalten nur 1 Mol. Metall. Dies erklärt sich aus obiger Structurformel, welche zeigt, dass von den beiden extraradicalen Wasserstoffatomen der Isäthionsäure nur eines dem Schwefelsäurereste, das andere dagegen einer mit dem Radical verbundenen Hydroxylgruppe angehört.

Behandelt man isäthionsaures Kali mit Phosphorchlorid, so erhält man eine chlorhaltige Verbindung von der Formel $C_2H_4SO_2Cl_2$, welche man als das Chlorid des Radicals der Isäthionsäure, als $C_2H_4\begin{cases}Cl\\SO_2Cl\end{cases}$ betrachten kann. Nach einer anderen Anschauung wäre dieser chlorhaltige Körper das Chlorid der chloräthylschwefligen Säure: $\begin{cases}CH_2Cl\\CH_2SO_2Cl\end{cases}$ und in der That lässt sich daraus freie chloräthylschweflige Säure $\begin{cases}CH_2Cl\\CH_2SO_2OH\end{cases}$ und durch Behandlung mit Ammoniak Taurin gewinnen.

Man erhält die Isäthionsäure beim Kochen von Aethionsäure, sowie des schwefelsauren Aethyls mit Wasser, bei der Behandlung von äthylschwefelsaurem Baryt mit überschüssigem Schwefelsäureanhydrid, bei der Behandlung von Aethylenoxysulfid (Aethylenmonosulfhydrat) mit Salpetersäure und bei der Behandlung des Taurins mit salpetriger Säure, durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf absoluten Alkohol oder Aether, endlich durch Erwärmen von Aethylenoxychlorür mit schwefligsaurem Kali:

Digitized by Google

$$Ɛ_2H_4''\begin{cases}\Theta H\\ Cl\end{cases} + K_2S\Theta_3 = Ɛ_2H_4''\begin{cases}\Theta H\\ S\Theta_3K\end{cases} + KCl$$

Aethylen-oxychlorür	Schwefligsaures Kalium	Isäthionsaures Kalium	Chlor-kalium

Darstellung.

Zur Darstellung der Isäthionsäure leitet man die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid in Aether, verdünnt mit Wasser und kocht einige Stunden lang. Man neutralisirt mit kohlensaurem Baryt und filtrirt kochend ab. Beim Erkalten krystallisirt methylendisulfonsaurer Baryt aus und das Filtrat giebt beim Eindampfen Krystalle von isäthionsaurem Baryt, woraus durch Zersetzung mit Schwefelsäure die freie Säure gewonnen wird. Die Theorie dieses Vorganges werden wir bei der Aethionsäure kennen lernen.

Aethionsäure: $Ɛ_2H_4''\begin{cases}\Theta S\Theta_3H\\ S\Theta_3H\end{cases}$.

Aethionsäure.

Diese Säure bildet sich aus ihrem Anhydride: dem sogenannten Carbylsulfat, beim Liegen des letzteren an feuchter Luft. Lässt man den Dampf des Schwefelsäureanhydrids auf absoluten Alkohol einwirken, so wird er von letzterem absorbirt und man erhält eine Krystallmasse, eben das Anhydrid der Isäthionsäure: $Ɛ_2H_4\begin{cases}\Theta S\Theta_3\\ S\Theta_2\end{cases}$, welches auch bei Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Aethylengas entsteht. Lässt man nun diese Krystalle an feuchter Luft allmählich Wasser anziehen, so geht es in Aethionsäure über, die nur in wässeriger Lösung als stark sauer schmeckende und reagirende Flüssigkeit bekannt ist. Beim Kochen der wässerigen Lösung und selbst beim Verdunsten *in vacuo* zerlegt sie sich in Isäthionsäure und Schwefelsäure nach der Formelgleichung:

$$Ɛ_2H_4''\begin{cases}\Theta S\Theta_3H\\ S\Theta_3H\end{cases} + H_2\Theta = H_2S\Theta_4 + Ɛ_2H_4''\begin{cases}\Theta H\\ S\Theta_3H\end{cases}$$

Aethionsäure	Wasser	Schwefel-säure	Isäthionsäure

Ihre Salze sind zum Theil krystallisirbar und enthalten 2 At. Metall. Die Aethionsäure ist demnach eine zweibasische Säure, wie dies aus ihrer Structurformel deutlich hervorgeht. Der äthionsaure Baryt, $Ɛ_2H_4Ba''S_2\Theta_7$, zersetzt sich schon beim Erhitzen auf 100° C. und beim Kochen seiner wässerigen Lösung.

Behufs Darstellung der Aethionsäure vermischt man das Product der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf absoluten Alkohol mit Wasser und sättigt mit kohlensaurem Baryt. Die Lösung des Barytsalzes wird im luftverdünnten Raume zur Krystallisation gebracht. Durch Zersetzung des Barytsalzes mit Schwefelsäure wird die freie Säure erhalten.

Polyäthylenalkohole.

Polyäthylenalkohole.

Lässt man Aethylenoxyd auf Aethylenalkohol einwirken, so vereinigen sich die beiden Verbindungen zu complexeren Verbindungen, welche den Charakter von Alkoholen besitzen, zusammengesetzte Aetherarten

bilden und durch Oxydationsmittel in eigenthümliche Säuren übergehen, aber das Radical Aethylen mehrmals enthalten. Man hat diese merkwürdigen Verbindungen Polyäthylenalkohole genannt.

Sie entstehen durch einfache Addition der Moleküle des Aethylenoxyds und des Aethylenalkohols, wie nachstehende Formeln erläutern:

Aethylenoxyd $\left.C_2H_4''\right\} O$
Aethylenalkohol $\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\H_2\end{matrix}\right\} O_2$ $=$ $\left.\begin{matrix}(C_2H_4'')_2\\H_2\end{matrix}\right\} O_3$ Diäthylenalkohol

2 Mol. Aethylenoxyd $\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\C_2H_4''\end{matrix}\right\} \begin{matrix}O\\O\end{matrix}$
1 Mol. Aethylenalkohol $\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\H_2\end{matrix}\right\} O_2$ $=$ $\left.\begin{matrix}(C_2H_4'')_3\\H_2\end{matrix}\right\} O_4$ Triäthylenalkohol

3 Mol. Aethylenoxyd $\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\C_2H_4''\\C_2H_4''\end{matrix}\right\} \begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}$
1 Mol. Aethylenalkohol $\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\H_2\end{matrix}\right\} O_2$ $=$ $\left.\begin{matrix}(C_2H_4'')_4\\H_2\end{matrix}\right\} O_5$ Teträthylenalkohol

und so weiter. Auch diese Verbindungen geben einen Beweis für die Neigung des Aethylens, sich in Verbindungen anzuhäufen. Die Polyäthylenalkohole bilden sich übrigens auch noch auf andere Weise, so beim Erhitzen von Aethylenoxyd mit wasserfreien Säuren, wobei ihre zusammengesetzten Aether entstehen, die durch Behandlung mit Baryt in das Barytsalz der angewandten Säure und Polyäthylenalkohole übergehen.

So giebt Aethylenoxyd (3 Mol.) und Essigsäureanhydrid (1 Mol.) Essigsäure-Triäthylenäther:

3 Mol. Aethylenoxyd $\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\C_2H_4''\\C_2H_4''\end{matrix}\right\} \begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}$
1 Mol. Essigsäureanhydrid $\left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\C_2H_3O'\end{matrix}\right\} O$ $=$ $\left.\begin{matrix}(C_2H_4'')_3\\(C_2H_3O')_2\end{matrix}\right\} O_4$ Essigsäure-Triäthylenäther

und dieser liefert mit Barythydrat behandelt Triäthylenalkohol und essigsauren Baryt:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_4'')_3\\(C_2H_3O')_2\end{matrix}\right\} O_4 + \left.\begin{matrix}H_2\\Ba''\end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix}(C_2H_3O')_2\\Ba''\end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix}(C_2H_4'')_3\\H_2\end{matrix}\right\} O_4$$

Essigsäure-Triäthylenäther — 1 Mol. Baryt — 2 Mol. essigsaurer Baryt — Triäthylenalkohol

Endlich erhält man die Polyäthylenalkohole beim Erwärmen von Aethylenalkohol mit Aethylenoxybromür, wobei sich zunächst Diäthylenalkohol und Bromwasserstoffsäure bilden:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\H_2\end{matrix}\right\} O_2 + C_2H_4''\left\{\begin{matrix}OH\\Br\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}(C_2H_4'')_2\\H_2\end{matrix}\right\} O_3 + \left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}$$

Diäthylenalkohol nun abermals mit Aethylenoxybromür behandelt liefert Triäthylenalkohol und so fort. So giebt Pentäthylenalkohol und Aethylenoxybromür Hexäthylenalkohol:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_4'')_5\\H_2\end{matrix}\right\} O_6 + C_2H_4''\left\{\begin{matrix}OH\\Br\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}(C_2H_4'')_6\\H_2\end{matrix}\right\} O_7 + \begin{matrix}H\\Br\end{matrix}$$

Die Polyäthylenalkohole, bis zum Hexäthylenalkohol dargestellt, sind syrupdicke, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Fluida, die erst weit über 200° C. sieden, oder, namentlich höher complicirte, nur im luftleeren Raume unzersetzt destillirt werden können. Der Diäthylenalkohol siedet bei 250° C., der Triäthylenalkohol bei 287° C., der Tetrāthylenalkohol erst über 300° C. unter partieller Zersetzung. Pentäthylenalkohol und Hexäthylenalkohol lassen sich nur im luftleeren Raume unzersetzt destilliren.

Liefern mit Säuren zusammengesetzte Aether und gehen durch Oxydationsmittel in eigenthümliche Säuren über.

Bei der Behandlung mit Säurehydraten gehen die Polyäthylenalkohole unter Elimination von Wasser in zusammengesetzte Aether über.

Unter der Einwirkung der Salpetersäure, oder des Sauerstoffs unter Mitwirkung von Platinmohr, liefern sie eigenthümliche Säuren, die zu den Polyäthylenalkoholen in demselben Verhältniss stehen wie die Säuren des Aethylenalkohols zu diesem.

So liefert der Aethylenalkohol bei vorsichtiger Oxydation Glycolsäure:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 - 2H + \Theta = \left.\begin{matrix}C_2H_2\Theta''\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

Aethylenalkohol — Glycolsäure

Diäthylenalkohol giebt in analoger Weise Diglycolsäure:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_4'')_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3 - 4H + 2\Theta = \left.\begin{matrix}(C_2H_2\Theta'')_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$$

Diäthylenalkohol — Diglycolsäure

Während bei dem Uebergange des Aethylenalkohols in Glycolsäure das Aethylen unter Verlust von 2 H und Eintritt von Θ in das zweiatomige Säureradical Glycolyl: $C_2H_2\Theta$, übergeht (vergl. S. 274), werden bei der Oxydation des Diäthylenalkohols zu Diglycolsäure beide Aethylene in Glycolyl verwandelt.

Behandelt man dagegen Triäthylenalkohol mit oxydirenden Agentien, so werden von den 3 Mol. Aethylen nur 2 Mol. in Glycolyl verwandelt, während das dritte unverändert in der entstehenden Säure bleibt und es resultirt Diglycoläthylensäure:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\C_2H_4''\\C_2H_4''\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_4 - 4H + 2\Theta = \left.\begin{matrix}C_2H_2\Theta''\\C_2H_2\Theta''\\C_2H_4''\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_4$$

Triäthylenalkohol — Diglycoläthylensäure

Es ist bemerkenswerth, dass die aus der Oxydation der Polyäthylenalkohole hervorgehenden Säuren die Eigenschaften der eigentlichen Pflanzensäuren zeigen und zuweilen sogar mit ihnen isomer sind. So ist die Diglycolsäure der Aepfelsäure isomer.

Substitutionsderivate der Aethylenverbindungen.

Substitutionsderivate der Aethylenverbindungen.

Dieselben sind sehr zahlreich, indem sich in den Aethylen-Haloidäthern der Wasserstoff Atom für Atom durch die entsprechenden Salzbildner vertreten lässt. Die beststudirten sind die Chlorsubstitutionsderivate des Aethylenchlo-

rürs, welche man durch weitere Einwirkung des Chlors auf letztere Verbindung im Sonnenlichte erhält und die mit den S. 172 beschriebenen Substitutionsderivaten des Chloräthyls isomer, allein in ihrem chemischen Verhalten und ihren physikalischen Charakteren, wie z. B. Siedepunkt, davon wesentlich verschieden sind.

Da diese Verbindungen nur theoretisches Interesse beanspruchen können, wird ihre Anführung genügen.

$\Theta_2 H_3 Cl''\}$	$\Theta_2 H_2 Cl_2''\}$	$\Theta_2 H Cl_3''\}$	$\Theta_2 Cl_4''\}$
einfach	zweifach	dreifach	vierfach

gechlortes Aethylen

$\left.\begin{matrix}\Theta_2 H_3 Cl'' \\ Cl_2\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2 H_2 Cl_2'' \\ Cl_2\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2 H Cl_3'' \\ Cl_2\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2 Cl_4'' \\ Cl_2\end{matrix}\right\}$
einfach	zweifach	dreifach	vierfach

gechlortes Aethylenchlorür

$\left.\begin{matrix}\Theta_2 Cl_4'' \\ Br_2\end{matrix}\right\}$	$\Theta_2 H_3 Br''\}$	$\Theta_2 H_3 J''\}$	$\Theta_2 Br_4''\}$
vierfach gechlortes Aethylenbromür	einfach gebromtes Aethylen	einfach gejodetes Aethylen	vierfach gebromtes Aethylen

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2 H_3 Br'' \\ Br_2\end{matrix}\right\}$$

einfach gebromtes Aethylenbromür

Vierfach gechlortes Aethylen ist identisch mit Einfach-Chlorkohlenstoff, vierfach gechlortes Aethylenchlorür identisch mit Anderthalb-Chlorkohlenstoff oder Kohlensesquichlorid, vergl. Bd. I, 3. Aufl. S. 352.

Propylenverbindungen.

Radical Propylen: $\Theta_3 H_6''$.

Während die Theorie der chemischen Structur bei dem Kohlenwasserstoff $\Theta_2 H_4$ zwei Isomerien voraussieht, wie S. 280 gezeigt wurde, sind für den Kohlenwasserstoff $\Theta_3 H_6$ bereits vier Fälle der chemischen Structur möglich, welche nachstehende Formeln erläutern:

I.	II.	III.	IV.
$\left\{\begin{matrix}\Theta H_2 \,. \\ \Theta H_2 \\ \Theta H_2 \,.\end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix}\Theta H_3 \\ \Theta H_2 \\ \Theta H \,..\end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix}\Theta H_3 \\ \Theta H \,. \\ \Theta H_2 \,.\end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix}\Theta H_3 \\ \Theta \,.. \\ \Theta H_3\end{matrix}\right.$

Da aber vorläufig nur ein Propylen bekannt und die chemische Structur dieses einen Propylens noch keineswegs sicher ermittelt ist, so verzichten wir auf ein weiteres Eingehen auf diese Betrachtungen.

Freies Propylen. Propylengas: $\Theta_3 H_6''$.

Das Propylen ist ein farbloses, dem ölbildenden Gase ähnliches, süsslich schmeckendes und erstickend riechendes Gas von 1,498 specifi- Propylen.

schem Gewicht, welches sich durch starken Druck zu einer Flüssigkeit verdichten lässt. Es wird von Wasser schwierig, leicht aber von Alkohol und Eisessig absorbirt, ebenso von rauchender und concentrirter Schwefelsäure. Die mit Wasser verdünnte Lösung des Propylengases in Schwefelsäure giebt beim Erhitzen Isopropylalkohol. Bei längerem Erhitzen mit Salzsäure auf 400° C. geht es in Isopropylchlorür, C_3H_7Cl, über: $C_3H_6 + HCl = C_3H_7Cl$, mit Jodwasserstoff behandelt, liefert es Isopropyljodür.

Bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali liefert es Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure und Malonsäure.

Bildung.

Das Propylengas bildet sich auf mannigfache Weise; so z. B., wenn man die Dämpfe von Amylalkohol durch ein rothglühendes Rohr leitet, bei der Destillation der Valeriansäure und anderer flüchtiger Säuren dieser homologen Reihe mit Natronkalk, bei der Zersetzung des Glycerins durch Jodphosphor (s. unten), bei der Behandlung des Allyljodürs mit Salzsäure und Zink, beim Erwärmen von Allyljodür mit wässeriger Jodwasserstoffsäure: $C_3H_5J + HJ = C_3H_6 + 2J$, bei der Behandlung von Isopropyljodür mit alkoholischer Kalilauge: $C_3H_7J - HJ = C_3H_6$, bei der Einwirkung des Zinkäthyls auf Allyljodür neben Aethylen, bei der Einwirkung des einfach Chlorkohlenstoffs: CCl_4, auf Zinkäthyl ebenfalls neben Aethylen, endlich bei der Destillation eines Gemenges von essigsaurem und oxalsaurem Kali.

Darstellung.

Die einfachste Art seiner Darstellung besteht darin, Allyljodür, C_3H_5J, in einem Kolben mit rauchender Salzsäure und Quecksilber zusammenzubringen und das beim gelinden Erwärmen entweichende Propylengas aufzufangen.

Propylenalkohol.

Syn. Propylglycol.

$$\left.\begin{matrix} C_3H_6'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 \qquad\qquad C_3H_6''\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right.$$

Typenformel. Structurformel.

Propylenalkohol (Propylglycol)

Farblose, ölige, in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen lösliche, dickliche Flüssigkeit von süssem, hintennach etwas empyreumatischem Geschmack. Siedet bei 188° C., und hat bei 0° C. ein specifisches Gewicht von 1,051.

Geht durch vorsichtig geleitete Oxydation in Milchsäure über.

Bei sehr energischer Einwirkung oxydirender Agentien wird der Propylenalkohol zu Glycolsäure und Oxalsäure, bei vorsichtig geleiteter dagegen zu Milchsäure oxydirt. Die Milchsäure ist die dem Propylenalkohol entsprechende intermediäre Säure, während die der Oxalsäure homologe die Malonsäure ist:

$$\underset{\text{Propylenalkohol}}{C_3H_8O_2} + 2O = \underset{\text{Milchsäure}}{C_3H_6O_3} + H_2O$$

$$\underset{\text{Propylenalkohol}}{C_3H_8O_2} + 4O = \underset{\text{Malonsäure}}{C_3H_4O_4} + 2H_2O$$

Digitized by Google

Durch concentrirte Jodwasserstoffsäure wird der Propylenalkohol in Isopropylalkohol verwandelt:

$$\underset{\text{Propylenalkohol}}{C_3H_8\Theta_2} + 2HJ = 2J + \underset{\text{Isopropylalkohol}}{C_3H_8\Theta} + H_2\Theta$$

welcher bei weiterer Einwirkung von überschüssiger Jodwasserstoffsäure sich in Isopropyljodür verwandelt:

$$\underset{\text{Propylalkohol}}{C_3H_8\Theta} + HJ = \underset{\text{Propyljodür}}{C_3H_7J} + H_2\Theta$$

Man erhält den Propylenalkohol in ganz ähnlicher Weise wie den Aethylenalkohol, durch Einwirkung von Kalihydrat auf Essigsäure-Propylenäther. Der Vorgang wird durch nachstehende Formelgleichung erläutert: Darstellung.

$$\underset{\text{Essigsäure-Propylenäther}}{\left.\begin{matrix}C_3H_6''\\(C_2H_3\Theta')_2\end{matrix}\right\}\Theta_2} + \underset{\text{2 Mol. Kalihydrat}}{\left.\begin{matrix}K_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2} = \underset{\text{2 Mol. essigsaures Kali}}{\left.\begin{matrix}(C_2H_3\Theta')_2\\K_2\end{matrix}\right\}\Theta_2} + \underset{\text{Propylenalkohol}}{\left.\begin{matrix}C_3H_6''\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2}$$

Auch bei der Behandlung von einfach salzsaurem Glycerinäther, $C_3H_6\Theta_2, HCl$ (Chlorhydrin, Glyceryloxychlorür), mit Natriumamalgam und Wasser erhält man Propylenalkohol:

$$C_3H_6\Theta_2, HCl + 2H = C_3H_8\Theta_2 + HCl.$$

Propylenäther; Propylenoxyd: $C_3H_6''\}\Theta$.

Diese dem Propylaldehyd isomere Verbindung stellt eine bei 35° siedende neutrale, ätherartig riechende Flüssigkeit von 0,859 specif. Gewicht dar, löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Propylenäther.

Durch Wasserstoff in *statu nascendi* geht das Propylenoxyd in Isopropylalkohol über: $C_3H_6\Theta + 2H = C_3H_8\Theta$.

Man erhält das Propylenoxyd bei der Destillation von Propylenoxychlorür mit Kalilauge, wobei das Propylenoxyd überdestillirt.

Essigsäure-Propylenäther: $\left.\begin{matrix}(C_2H_3\Theta')_2\\C_3H_6''\end{matrix}\right\}\Theta_2$.

Syn. Zweifach essigsaures Propylglycol.

Farblose neutrale, in Wasser unlösliche, etwas nach Essig riechende Flüssigkeit von 1,109 specifischem Gewicht bei 0° C., und bei 186° C. siedend. Essigsäure-Propylenäther.

Mit Basen zerfällt er in essigsaure Salze und Propylenalkohol.

Man erhält den Essigsäure-Propylenäther durch Erhitzen von Propylenbromür mit essigsaurem Silberoxyd und fractionirte Destillation, wobei man das zwischen 180° C. und 190° C. Uebergehende gesondert auffängt.

Der Vorgang ist derselbe wie bei der analogen Darstellung des Essigsäure-Aethylenäthers:

$$\underset{\text{Brompropylen}}{\left.\begin{matrix}C_3H_6''\\Br_2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{2 Mol. (essigsaures Silber)}}{\left.\begin{matrix}(C_2H_3\Theta')_2\\Ag_2\end{matrix}\right\}\Theta_2} = \underset{\text{Essigsäure-Propylenäther}}{\left.\begin{matrix}(C_2H_3\Theta')_2\\C_3H_6''\end{matrix}\right\}\Theta_2} + \underset{\text{2 Mol. Bromsilber}}{\left.\begin{matrix}Ag_2\\Br_2\end{matrix}\right\}}$$

Propylenchlorür: $C_3H_6Cl_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_3H_6''\\Cl_2\end{matrix}\right\}$.

Von dieser Verbindung, die sich bei directer Einwirkung des Chlor- Propylenchlorür.

gases auf Propylengas bildet, ist weiter nichts bekannt, als dass es eine bei 104° C. siedende Flüssigkeit von 1,151 specif. Gewicht ist.

Durch weitere Einwirkung von Chlor kann in ihr der Wasserstoff Atom für Atom durch Chlor ersetzt werden. Durch alkoholische Kalilösung wird dem Propylenchlorür 1 Mol. HCl entzogen, wodurch es in einfach gechlortes Propylen übergeführt wird:

$$\Theta_3 H_6 Cl_2 - HCl = \Theta_3 H_5 Cl$$

Nach dieser Reaction könnte man das Propylenchlorür als: $\Theta_3 H_5 Cl, HCl$, d. h. als Allylchlorür-Chlorwasserstoff betrachten.

Propylenbromür: $\Theta_3 H_6 Br_2$ oder $\left.\begin{matrix}\Theta_3 H_6''\\ Br_2\end{matrix}\right\}$.

Propylenbromür.

Farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit von 1,974 specifischem Gewicht. Siedet bei 145° C., und wird durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt.

Wird durch directe Einwirkung von Brom auf Propylengas, so lange noch Entfärbung stattfindet, erhalten.

Verhält sich gegen weingeistige Kalilösung analog dem Propylenchlorür, und ist der Ausgangspunkt für die Darstellung des Propylenalkohols.

Propylenjodür: $\Theta_3 H_6 J_2$ oder $\left.\begin{matrix}\Theta_3 H_6''\\ J_2\end{matrix}\right\}$.

Propylenjodür.

Farblose, ätherische Flüssigkeit von 2,49 specif. Gewicht, sich an der Luft und am Lichte rasch zersetzend und dann die Augen zu Thränen reizend. Bei — 10° C. wird es noch nicht fest. Mit weingeistigem Kali liefert es Propylen und eine sauerstoffhaltige Flüssigkeit.

Diese Verbindung bildet sich, wenn Propylengas und Jod im Sonnenlicht, oder unter Erwärmung auf 50° bis 60° C. auf einander einwirken.

Propylenoxychlorür; Einfach salzsaurer Propylenäther:

(Propylenchlorhydrin): $\Theta_3 H_6''\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ Cl\end{matrix}\right.$.

Propylenoxychlorür.

Neutrale, ätherartig riechende, etwas süssschmeckende Flüssigkeit von 1,13 specif. Gewicht. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Giebt mit Kali erhitzt Chlorkalium und Propylenäther.

Bildet sich bei der Behandlung von Propylenalkohol mit trockenem, salzsaurem Gas.

Propylensulfür.

Auch ein **Propylensulfür**: $\Theta_3 H_6''\}S$, ist dargestellt und zwar durch Einwirkung von einfach Schwefelnatrium auf Propylenbromür. Es ist ein weisses, amorphes, dem Aethylensulfür äusserst ähnliches Pulver.

Endlich gehört noch zu den Propylenverbindungen die

Propylendisulfonsäure: (Disulfopropiolsäure) $\Theta_3 H_6''\left\{\begin{matrix}S\Theta_2\Theta H\\ S\Theta_2\Theta H\end{matrix}\right.$,

Disulfopropiolsäure.

die man durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Butyramid erhält. Die Säure ist isolirt nicht dargestellt. Von ihren Salzen nur das Barytsalz.

Digitized by Google

Substitutionsderivate des Propylens.

Dieselben sind ebenso zahlreich, wie die des Aethylens. Praktisches Interesse hat keines, es wird daher zur theoretischen Orientirung ihre Aufzählung genügen. Es sind folgende: Substitutionsderivate des Propylens.

$\left.\begin{matrix} Ɵ_3\widehat{H_5Cl''} \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} Ɵ_3\widehat{H_4Cl_2''} \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} Ɵ_3\widehat{H_3Cl_3''} \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} Ɵ_3\widehat{H_2Cl_4''} \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$
einfach gechlortes	zweifach gechlortes	dreifach gechlortes	vierfach gechlortes

Propylenchlorür

$\left.\begin{matrix} Ɵ_3\widehat{HCl_5''} \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} \widehat{Ɵ_3Cl_6''} \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} Ɵ_3\widehat{H_5Br''} \\ Br_2 \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} Ɵ_3\widehat{H_4Br_2''} \\ Br_2 \end{matrix}\right\}$
fünffach gechlortes	sechsfach gechlortes	einfach gebromtes	zweifach gebromtes
Propylenchlorür		Propylenbromür	

$\left.\begin{matrix} Ɵ_3\widehat{H_3Br_3''} \\ Br_2 \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} Ɵ_3Cl_6'' \\ Br_2 \end{matrix}\right\}$
dreifach gebromtes	sechsfach gechlortes

Propylenbromür

Diesen Verbindungen kann man durch alkoholische Kalilösung einen Theil des Chlors und Broms wieder entziehen. Behandelt man Propylenchlorür in dieser Weise, so erhält man Monochlorpropylen nach der Formelgleichung: $Ɵ_3H_6Cl_2 - HCl = Ɵ_3H_5Cl$.

Behandelt man in derselben Weise Propylenbromür, so erhält man Monopropylen.

Bei der Behandlung mit unterchloriger Säure und Quecksilberoxyd liefert das Monobrompropylen Monochloraceton:

$$Ɵ_3H_5Br + HgCl\Theta = HgBr + \underset{\text{Monochloraceton}}{Ɵ_3H_5Cl\Theta}$$

Bei der Behandlung mit Essigsäure und essigsaurem Quecksilberoxyd Aceton selbst:

$$Ɵ_3H_5Br + Ɵ_2H_3Hg\Theta_2 + H_2\Theta = HgBr + Ɵ_2H_4\Theta_2 + \underset{\text{Aceton}}{Ɵ_3H_6\Theta}$$

Da nun die Structurformel des Acetons unzweifelhaft $\left\{\begin{matrix} ƟH_3 \\ Ɵ\Theta \\ ƟH_3 \end{matrix}\right.$ ist, so wird für das Monobrompropylen die Structurformel $\left\{\begin{matrix} ƟH_2 \\ ƟBr \\ ƟH_3 \end{matrix}\right.$ und für jene des Propylens selbst die Structurformel $\left\{\begin{matrix} ƟH_2 \\ ƟH \\ ƟH_3 \end{matrix}\right.$ wahrscheinlich.

Butylenverbindungen.

Radical Butylen: $Ɵ_4H_8''$.

Freies Butylen. Farbloses, bei + 3° C. zu einem dünnen, wasserhellen Liquidum condensirbares Gas von 1,926 specif. Gewicht und lauchartigem Geruch. Von Wasser wird das Gas wenig, von Alkohol ziemlich, von Aether reichlich absorbirt. Auch von Eisessigsäure und concentrirter Schwefelsäure wird es absorbirt. Butylen.

Digitized by Google

Mit Jodwasserstoffsäure verbindet es sich zu jodwasserstoffsaurem Butylen, mit Brom zu Brombutylen.

Die Bildungsweisen des Butylens sind sehr mannigfaltig. Man erhält es bei der Einwirkung von Schwefelsäure, oder Chlorzink auf Butylalkohol, beim Erhitzen fetter Säuren mit Natronkalk, bei dem Durchleiten der Producte der trocknen Destillation der Fette durch rothglühende Röhren, bei der Destillation des Kautschuks, neben Butyl bei der Elektrolyse des valeriansauren Kalis, auf synthetischem Wege bei der Einwirkung von Monobromäthylen: Є_2H_3Br, auf Zinkäthyl:

$$2(\text{Є}_2H_3Br) + Zn''\begin{cases}\text{Є}_2H_5'\\ \text{Є}_2H_5'\end{cases} = ZnBr_2 + 2\,\text{Є}_4H_8$$

Auch bei der Behandlung von Trimethylcarbinol mit Schwefelsäure wird Butylen gebildet.

Butylenalkohol.

Syn. Butylglycol.

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_4H_8''\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 \qquad \qquad \text{Є}_4H_8''\begin{cases}\Theta H\\ \Theta H\end{cases}$$

Typenformel. Structurformel.

Butylenalkohol (Butylglycol).

Farblose, dickliche, geruchlose Flüssigkeit von zugleich süssem und aromatischem Geschmack. Siedet bei 183° C. und ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Durch concentrirte Jodwasserstoffsäure wird der Butylenalkohol analog dem Propylenalkohol (vergl. S. 299) zu Butylalkohol reducirt.

Concentrirte Salpetersäure führt den Butylenalkohol in Oxalsäure über, verdünnte in Butilactinsäure. Seine Darstellung ist der der übrigen Glycole analog.

Ausser dem Butylenalkohol sind noch Essigsäure-Butylenäther, Butylenchlorür und Butylenbromür dargestellt. Darstellungsweisen und Verhalten dieser Verbindungen sind analog jenen der Aethylen- und Propylenverbindungen.

Amylenverbindungen.

Radical Amylen: $\text{Є}_5H_{10}''$.

Amylen

Freies Amylen. Das Amylen ist eine leichtbewegliche, aromatisch, zugleich aber etwas unangenehm riechende Flüssigkeit, die bei 39° C. siedet, angezündet mit weisser Flamme brennt und dampfförmig eingeathmet, anästhesirende Wirkungen ausübt, d. h. Gefühl- und Bewusstlosigkeit hervorruft, daher es auch als Anästheticum in der Chirurgie angewendet wurde. Es hat aber das Chloroform in dieser Anwendung nicht zu verdrängen vermocht und wird gegenwärtig nicht mehr gebraucht. Bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali liefert es Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Pyrotartrylsäure, Malonsäure und Bernsteinsäure.

wurde als Anästheticum in der Chirurgie statt des Chloroforms anzuwenden versucht.

Auch das Amylen bildet sich auf mehrfache Weise; zunächst bei der Destillation von Amylalkohol mit Chlorzink oder Schwefelsäure, bei der Zersetzung des Amylchlorürs mit schmelzendem Kalihydrat, beim Erhitzen von amylschwefelsaurem Kalk, endlich bei der Behandlung des Amyljodürs

mit Zinkamalgam. Merkwürdig sind diejenigen Bildungsweisen, welche auf einer Zusammenlegung der Moleküle einfacherer Kohlenwasserstoffe beruhen, also durch Synthese erfolgen. So erhält man Amylen bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Allyljodür in höherer Temperatur:

$$Zn(C_2H_5)_2 + 2(C_3H_5J) = ZnJ_2 + 2\,C_5H_{10}$$

Auch bei der Behandlung von Zinkäthyl mit Chloroform bildet sich Amylen neben Aethylhydrür. Besonders leicht zersetzen sich die Isoamylverbindungen unter Abspaltung von Amylen (vergl. S. 186).

Darstellung.

Die beste Methode seiner Darstellung besteht darin, vollkommen gereinigten und namentlich weingeistfreien Amylalkohol mit überschüssigem Chlorzink bei 130° C. zu destilliren und das Destillat mit Kalihydrat bei gelinder Wärme im Wasserbade zu rectificiren. Durch wiederholte Rectificationen wird es vollkommen rein erhalten.

Paramylen. Diamylen u. s. w.

Bei der Destillation von Amylalkohol mit Chlorzink bilden sich, neben mehreren höheren Kohlenwasserstoffen auch mehrere dem Amylen polymere weit weniger flüchtige Kohlenwasserstoffe: $C_{10}H_{20}$ (**Paramylen, Diamylen**), $C_{15}H_{30}$ (**Triamylen**), $C_{20}H_{40}$ (**Tetramylen, Metamylen**).

Amylenalkohol.

Syn. Amylglycol.

$$\left.\begin{matrix} C_5H_{10}'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} \Theta_2 \qquad\qquad C_5H_{10}''\left\{\begin{matrix} \Theta H \\ \Theta H \end{matrix}\right.$$

Typenformel. Structurformel.

Amylenalkohol (Amylglycol).

Im reinen Zustande ist der Amylenalkohol eine farblose, syrupartige, bitterschmeckende Flüssigkeit, welche bei — 15° C. nicht fest, aber so zähe wird, dass sie nicht mehr fliesst. Sein specifisches Gewicht bei 0° C. ist = 0,987; er siedet bei 177° C. und destillirt unzersetzt über.

In Wasser, Alkohol und Aether ist der Amylenalkohol in allen Verhältnissen löslich. Mit Platinschwarz vermischt und der Luft ausgesetzt, wird er rasch sauer.

Durch Salpetersäure wird der Amylenalkohol in Oxalsäure verwandelt, die ihm eigenthümliche Säure wären aber die Valerolactinsäure und Pyrotartrylsäure:

$$\underset{\text{Amylenalkohol}}{C_5H_{12}\Theta_2} + 2\,\Theta = \underset{\text{Valerolactinsäure}}{C_5H_{10}\Theta_3} + H_2\Theta$$

$$\underset{\text{Amylenalkohol}}{C_5H_{12}\Theta_2} + 4\,\Theta = \underset{\text{Pyrotartrylsäure}}{C_5H_8\Theta_4} + 2\,H_2\Theta$$

Man erhält den Amylenalkohol in ganz analoger Weise, wie den Aethylen- und Propylenalkohol, indem man nämlich Essigsäure-Amylenäther mit Kalilauge destillirt, wobei essigsaures Kali im Rückstande bleibt. Da in den beim Aethyl- und Propylglycol gegebenen Formelgleichungen die betreffenden Radicale einfach durch Amylen ersetzt zu denken sind, so wird es überflüssig sein, sie hier zu wiederholen.

Ausser dem **Essigsäure-Amylenäther**, welcher für die Darstellung des Amylenalkohols den Ausgangspunkt bildet, sind **Amylenoxyd, Amylenchlorür, Amylenbromür** und **Amylenoxychlorür** dargestellt, aber noch wenig studirt.

Höhere Glieder der Reihe.

Höhere Glieder der Reihe.

Die höheren Glieder der Reihe der zweiatomigen Alkoholradicale der Formel $Ɵ_n H_{2n}$ sind in ihren Verbindungen so wenig studirt und überhaupt noch so wenig gekannt, dass wir uns darauf beschränken, sie anzuführen und einige allgemeine Bemerkungen daran zu knüpfen.

Hexylen (Caproylen)	$Ɵ_6 H_{12}$	bei 60 bis 70° siedende Flüssigkeit.
Heptylen (Oenanthylen)	$Ɵ_7 H_{14}$	bei 85 bis 95° siedende Flüssigkeit.
Octylen (Caprylen)	$Ɵ_8 H_{16}$	siedet zwischen 110° u. 122°.
Nonylen (Pelargylen)	$Ɵ_9 H_{18}$	siedet zwischen 135° u. 150°.
Diamylen	$Ɵ_{10} H_{20}$	siedet bei 160°.
Ceten	$Ɵ_{16} H_{32}$	bei 275° siedendes Oel.
Ceroten	$Ɵ_{27} H_{54}$	bei 57° schmelzende wachsartige Substanz.
Melen	$Ɵ_{30} H_{60}$	bei 62° schmelzende krystallinische Masse.

Alle diese Kohlenwasserstoffe stellen zweiatomige Radicale dar, welche sich namentlich direct mit 2 At. Chlor und Brom vereinigen. Ihre sonstigen Verbindungen sind aber noch wenig, oder gar nicht gekannt. Sie bilden sich bei der Behandlung der einatomigen Alkohole mit wasserentziehenden Agentien: concentrirter Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid, Chlorzink. Die Kohlenwasserstoffe vom Hexylen bis Diamylen inclusive werden alle bei der Destillation des Amylalkohols mit Chlorzink erhalten. Das Heptylen gewinnt man ausserdem auch aus dem Heptylenchlorür: $Ɵ_7 H_{14} Cl_2$, welches man durch Destillation von Oenanthylhydrür (Oenanthol) mit Phosphorchlorid gewinnt.

Durch Behandlung dieses Chlorürs mit Natrium erhält man das freie Heptylen.

Auch die sogenannten Erdharze und das Paraffin gehören wahrscheinlich hierher.

b. Verbindungen der Säureradicale.

1. Milchsäurereihe.

Allgemeine Formel der Säuren:

$$Ɵ_n H_{2n} \Theta_3$$

Die dieser Reihe zugehörigen Säuren wurden bereits S. 276 aufgezählt. Sie führt ihren Namen von der am genauesten gekannten und verbreitetsten Säure: der Milchsäure und als das erste Glied derselben erschiene nach der Formel $Ɵ H_2 \Theta_3$ die Kohlensäure. Allein das Verhalten der Kohlensäure ist entschieden das einer zweiatomigen und zweibasischen Säure, während, wie wir bereits S. 277 entwickelten, die übrigen Säuren zwar zweiatomig aber einbasisch sind. Die Homologie ist daher nur eine scheinbare und das wirkliche erste Glied der Reihe die Glycolsäure. Die hierher gehörigen Säuren sind meist flüssig und nicht- oder schwerflüchtig, einige auch wohl in leicht schmelzbaren Krystallen zu erhalten. Es sind starke Säuren, welche die Kohlensäure aus ihren Salzen austrei-

Digitized by Google

ben, mit 1 At. Metall gut charakterisirte Salze liefern und häufig schon durch blosses Erhitzen unter Austritt von einem Molekül Wasser in ihre Anhydride übergehen. Ihre Radicale, welche sich in zweiatomige Alkoholradicale und Carbonyl, CO, auflösen lassen, sind zweiatomig und fungiren als solche; sie besitzen die, Radicale kennzeichnende Uebertragbarkeit in andere Moleküle.

Von den zahlreichen Derivaten der Milchsäurereihe sind von besonderem physiologischen Interesse die Amidosäuren (Alanine), da diese als Bestandtheile des thierischen Organismus nachgewiesen sind.

Die Säuren der Milchsäurereihe stehen zu den fetten Säuren in einer sehr einfachen Beziehung; sie enthalten nämlich einfach 1 At. Sauerstoff mehr. In der That gelingt es auch leicht, die fetten Säuren durch indirecte Oxydation in Säuren der Milchsäurereihe zu verwandeln und umgekehrt werden die letzteren, durch reducirende Agentien in fette Säuren übergeführt. Einfache Beziehung dieser Säuren zu den fetten Säuren.

So geht die Chloressigsäure beim Erhitzen mit Wasser in Glycolsäure und Salzsäure über:

$$\begin{cases} CH_2Cl \\ CO(OH) \end{cases} + H_2O = \begin{cases} CH_2(OH) \\ CO(OH) \end{cases} + HCl$$

Chloressigsäure Glycolsäure

während die Milchsäure durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in Propionsäure verwandelt wird:

$$C_3H_6O_3 + 2HJ = C_3H_6O_2 + H_2O + 2J$$

Milchsäure Propionsäure

Die wichtigeren Bildungsweisen der Säuren der Milchsäurereihe sind folgende:

1) Die Säuren der Milchsäurereihe bilden sich durch vorsichtig geleitete Oxydation der entsprechenden Alkohole, deren intermediäre Säuren sie sind. So giebt Aethylenalkohol durch Austritt von 2 H und Eintritt von O Glycolsäure: Bildungsweisen dieser Säuren.

$$C_2H_6O_2 + 2O = C_2H_4O_3 + H_2O$$

Aethylenalkohol Glycolsäure

2) Behandlung der einfach gechlorten fetten Säuren mit den Hydraten der Alkalien in der Kochhitze, wobei unter Austritt von Chlormetall die der Milchsäurereihe angehörige Säure mit gleichem Kohlenstoffgehalt entsteht. Z. B.:

$$C_3H_5ClO_2 + 2KHO = C_3H_5KO_3 + H_2O + KCl$$

Chlorpropionsäure Milchsaures Kalium

3) Einwirkung von Alkalien und Säuren auf die Oxycyanüre der zweiatomigen Alkoholradicale C_nH_{2n}'', wobei die Oxycyanüre unter Austritt von Ammoniak in Säuren der Milchsäurereihe übergehen:

$$C_2H_4''\begin{cases} CN \\ OH \end{cases} + 2H_2O = C_3H_6O_3 + NH_3$$

Aethylenoxycyanür Milchsäure

4) Behandlung der Aldehyde der fetten Säuren mit Blausäure und Salzsäure, wobei der Uebergang in die Milchsäurereihe ebenfalls unter Austritt des Stickstoffs als Ammoniak und Eintritt von Sauerstoff erfolgt. Z. B.:

$$\underset{\text{Aldehyd der Essigsäure}}{C_2H_4O} + CNH + 2H_2O = \underset{\text{Milchsäure}}{C_3H_6O_3} + NH_3$$

Wie man sieht, wird in beiden letzteren Fällen nicht das Glied der Milchsäurereihe mit gleichem Kohlenstoffgehalt, sondern das nächst höhere homologe erzeugt. Es findet Eintritt des Kohlenstoffs aus dem Cyan statt.

Unter der Einwirkung oxydirender Agentien verwandeln sich die Säuren der Milchsäure unter Austritt von 2 H und Eintritt von O in die entsprechenden zweiatomigen und zweibasischen Säuren (Dicarbonsäuren) der Oxalsäurereihe. Z. B.:

$$\underset{\text{Glycolsäure}}{C_2H_4O_3} + 2O = \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2O_4} + H_2O$$

$$\underset{\text{Milchsäure}}{C_3H_6O_3} + 2O = \underset{\text{Malonsäure}}{C_3H_4O_4} + H_2O$$

Isomerien sind in dieser Säurereihe sehr häufig und zum Theil auf verschiedene Structur zurückgeführt.

Glycolylverbindungen.

Radical Glycolyl: C_2H_2O'' oder CH_2CO''.

Glycolsäure.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_2O'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 \qquad\qquad CH_2\left\{\begin{matrix} OH \\ CO(OH) \end{matrix}\right.$$

Typenformel. Structurformel.

Theoretisches.

Aus obiger Structurformel erhellt deutlich der zweiatomige aber einbasische Charakter der Glycolsäure. Von den beiden Wasserresten, welche die Säure enthält, ist der eine mit dem Kohlenstoff in directer Bindung, der andere dagegen gehört der Carbonylgruppe oder besser dem Carboxyl, $\left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O$, an, welches den sauren Charakter der Säuren bedingt. Der Wasserstoff dieses Hydroxyls verhält sich daher wie jener einer Säure und wird durch Metalle leicht vertreten, der Wasserstoff des anderen Hydroxyls dagegen verhält sich wie der typische Wasserstoff eines Alkohols. Aus obiger typischer Formel geht die verschiedene Function der zwei typischen Wasserstoffatome der Glycolsäure nicht hervor, um die Verschiedenheit anzudeuten, schreibt man daher die Formel der Glycolsäure typisch häufig:

Digitized by Google

$$\left.\begin{matrix} h \\ C_2H_2\Theta'' \\ H \end{matrix}\right\}\Theta_2 \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix} H \\ \left\{\begin{matrix} CH_2 \\ C\Theta \end{matrix}\right. \\ H \end{matrix}\right\}\Theta_2 \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix} C_2H_2\Theta'' \\ h\,.\,H \end{matrix}\right\}\Theta_2$$

wo das kleine h und das mit CH_2 verbundene Wasserstoffatom den „alkoholischen" Wasserstoff bedeutet.

Glycolsäure.

Farblose, strahlige, an feuchter Luft zerfliessliche Krystallmasse, oder syrupähnliche, stark saure Flüssigkeit, welche sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischt und mit keinem Metallsalze einen Niederschlag giebt. Durch die Gegenwart gewisser Beimengungen scheint die Glycolsäure ihre Krystallisirbarkeit einzubüssen. Im syrupartigen Zustande hat sie die grösste Aehnlichkeit mit der ihr homologen Milchsäure und lässt sich zunächst nur durch eine Reaction von letzterer unterscheiden. Versetzt man nämlich eine Lösung von Glycolsäure mit essigsaurem Bleioxyd und fügt einen Ueberschuss von Ammoniak hinzu, so entsteht ein weisser flockiger Niederschlag, während bei Anwendung von Milchsäure unter denselben Verhältnissen die Lösung klar bleibt. Erhitzt man die Glycolsäure auf 100° C., so destillirt sie zum grossen Theil unverändert über. Bei stärkerem Erhitzen verwandelt sie sich zum Theil in Glycolid.

Glycolsaure Salze.

Die Glycolsäure bildet mit Basen die glycolsauren Salze. Dieselben sind alle krystallisirbar und leicht löslich.

Der glycolsaure Kalk ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich und scheidet sich beim Erkalten heisser Lösungen in feinen, sternförmig gruppirten Nadeln aus. — Das Silbersalz, $CH_2\left\{\begin{matrix}\Theta H \\ C\Theta(\Theta Ag)\end{matrix}\right.$, ist ein krystallinischer in heissem Wasser unter theilweiser Reduction löslicher Niederschlag.

Bildung und Darstellung.

Bildung und Darstellung. Die Glycolsäure bildet sich auf mehrfache Weise, so vor Allem durch vorsichtig geleitete Oxydation des Aethylenalkohols, dessen intermediäre Säure sie ist:

$$\underset{\text{Aethylenalkohol}}{C_2H_6\Theta_2} + 2\Theta = \underset{\text{Glycolsäure}}{C_2H_4\Theta_3} + H_2\Theta$$

Die Glycolsäure bildet sich ausserdem bei der Behandlung des Glycins mit salpetriger Säure:

$$\underset{\text{Glycin}}{C_2H_5N\Theta_2} + HN\Theta_2 = \underset{\text{Glycolsäure}}{C_2H_4\Theta_3} + 2N + H_2\Theta$$

Eine in theoretischer Beziehung interessante Bildungsweise der Glycolsäure ist die aus Chloressigsäure. Wird nämlich ein chloressigsaures Salz, z. B. chloressigsaures Kali erhitzt, so bildet sich daraus ein Chlormetall und Glycolsäure nach der Formelgleichung:

$$\underset{\text{Chloressigsaures Kali}}{C_2H_2ClK\Theta_2} + H_2\Theta = \underset{\text{Glycolsäure}}{C_2H_4\Theta_3} + KCl$$

Wahrscheinlich wird neben Glycolsäure auch noch Glycolid gebildet. Sie entsteht ausserdem beim Kochen des Glycolids (Glycolsäureanhydrids) mit Wasser und bei der Behandlung von Glyoxalsäure mit Wasserstoff *in statu nascendi.*

Darstellung. Die bequemste Darstellungsweise, welche krystallisirbare Glycolsäure liefert, ist folgende. Man vermischt 500 Thle. Alkohol von 90 Proc. mit 440 Thln. Salpetersäure von 1,33 specif. Gewicht und lässt die Mischung bei mittlerer Temperatur stehen, bis keine Gasentwickelung mehr stattfindet. Dann dampft man bis zur Syrupconsistenz bei sehr mässiger Wärme ein, löst den syrupartigen Rückstand in Wasser, sättigt mit Kreide, und kocht den ausgeschiedenen glycolsauren Kalk, der ausserdem noch glyoxalsauren Kalk und Glyoxal enthält, mit Kalkmilch, wobei die beiden letzteren in oxalsauren Kalk verwandelt werden. Aus dem heissen Filtrat scheidet sich nach Entfernung des überschüssigen Kalks mit Kohlensäure der glycolsaure Kalk rein aus. Er wird in das Bleisalz verwandelt und dieses durch Schwefelsäure zerlegt.

Glycolsäureanhydrid: $\Theta_2 H_2 \Theta'' \} \Theta$.
(Glycolid)

Glycolid. **Rein dargestellt ist das Glycolid ein weisses, fast geschmackloses, in kaltem Wasser unlösliches, in kochendem wenig lösliches Pulver, welches bei 180° C. schmilzt.**

Dass das Glycolid wirklich als Anhydrid der Glycolsäure zu betrachten ist, geht daraus hervor, dass es bei längerer Berührung mit Wasser in Glycolsäure übergeht:

$$\underset{\text{Glycolid}}{\Theta_2 H_2 O_2} + H_2\Theta = \underset{\text{Glycolsäure}}{\Theta_2 H_4 \Theta_3}$$

Das Glycolsäureanhydrid erhält man am leichtesten aus der Tartronsäure (s. Weinsäure), indem man dieselbe auf 180° C. erhitzt, wobei Kohlensäure entweicht und das Glycolid als eine glasige Masse zurückbleibt. Es bildet sich übrigens auch Glycolid beim Erhitzen der Glycolsäure, sowie wenn man trockenes monochloressigsaures Kali auf 120° C. erwärmt.

Diglycolsäure: $\left.\begin{matrix} \Theta_2 H_2 \Theta'' \\ \Theta_2 H_2 \Theta'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} \Theta_3$.

Diglycolsäure. So wie das Aethylen dadurch charakterisirt ist, dass es grosse Neigung besitzt, sich in Verbindungen anzuhäufen, und durch seine zweiatomige Natur mehrere Moleküle zu verankern, so auch das dem Aethylen entsprechende Glycolyl. Dem Diäthylenalkohol (s. S. 296) entspricht die Diglycolsäure.

Die Diglycolsäure bildet dicke rhombische Prismen, welche deutlich sauer schmecken. Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether. Im krystallisirten Zustande enthält die Säure 1 Mol. Krystallwasser, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, rascher beim Erhitzen entweicht. Die Säure schmilzt bei 148° C. In höherer Temperatur wird sie zersetzt. Mit Kalihydrat geschmolzen, liefert sie wie die isomere Aepfelsäure Essigsäure und Oxalsäure:

$$\underset{\text{Diglycolsäure}}{\Theta_4 H_6 \Theta_5} + H_2\Theta = \underset{\text{Essigsäure}}{\Theta_2 H_4 \Theta_2} + \underset{\text{Oxalsäure}}{\Theta_2 H_2 \Theta_4} + 2H$$

Die Diglycolsäure ist zweibasisch und bildet mit Metallen zwei Reihen von Salzen, neutrale und saure, die in Wasser meist schwer löslich sind. Das saure Kalisalz verhält sich dem Weinstein ganz ähnlich.

Digitized by Google

Man erhält die Diglycolsäure durch Oxydation des Diäthylenalkohols mittelst Platinmohr oder Salpetersäure: Bildung.

$$\underset{\text{Diäthylenalkohol}}{C_4H_{10}O_3} - 4H + 2O = \underset{\text{Diglycolsäure}}{C_4H_6O_5}$$

Durch Zersetzung des aus dem löslichen Kalksalze dargestellten Silbersalzes mittelst Schwefelwasserstoff wird die freie Säure erhalten. Diglycolsäure erhält man übrigens auch beim Kochen der Monochloressigsäure mit Kalkmilch:

$$\underset{\text{Chloressigsäure}}{2(C_2H_3ClO_2)} + CaO = CaCl_2 + \underset{\text{Diglycolsäure}}{C_4H_6O_5}$$

Bei der Oxydation des Triäthylenalkohols erhält man eine Säure von der empirischen Formel $C_6H_{10}O_6$. Sie ist syrupartig und liefert zum Theil krystallisirbare Salze. Man betrachtet sie als intermediäres Product: Diglycoläthylensäure und drückt ihre Zusammensetzung aus durch die typische Formel: Diglycoläthylensäure.

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_2O'')_2\\ C_2H_4''\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4$$

Behandelt man Monochloressigsäure mit Natriummethylat, -äthylat, -amylat- oder -acetat, so erhält man Methyl-Aethyl-Amyl und Acetylglycolsäure, Verbindungen, deren Structur die folgenden Formeln erläutern:

$$CH_2\begin{cases}OCH_3\\ CO(OH)\end{cases} \quad CH_2\begin{cases}OC_2H_5\\ CO(OH)\end{cases} \quad CH_2\begin{cases}OC_5H_{11}\\ CO(OH)\end{cases} \quad CH_2\begin{cases}OC_2H_3O\\ CO(OH)\end{cases}$$

Methyl-glycolsäure Aethyl-glycolsäure Amyl-glycolsäure Acetyl-glycolsäure

Alle diese Verbindungen sind Säuren, weil der der Carboxylgruppe zugehörige Wasserstoff noch vorhanden ist.

Ammoniakderivate der Glycolsäure.

Dieselben sind ziemlich zahlreich und einige davon von praktischem Interesse. Ihr Charakter ist zum Theil der ausgesprochener Aminsäuren, zum Theil aber der von Amiden oder Amidosäuren.

Amidoglycolsäure. Glycocoll. Leimzucker. Glycin. Amidoessigsäure.

$$\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}N \qquad\qquad CH_2\begin{cases}NH_2\\ CO(OH)\end{cases}$$
$$\left.\begin{matrix}C_2H_2O''\\ H\end{matrix}\right\}O$$

Typenformel. Structurformel.

Grosse, farblose, durchsichtige Krystalle des monoklinometrischen Systems von deutlich süssem Geschmack (daher der Name Leimzucker). Glycin.

Digitized by Google

Sie sind luftbeständig, schmelzen bei 178° und zersetzen sich in höherer Temperatur. Das Glycin ist in Wasser und Weingeist löslich, unlöslich aber in Aether und absolutem Alkohol. Seine wässerige Lösung reagirt neutral und geht, mit Hefe versetzt, nicht in Gährung über.

Wird das Glycin mit salpetriger Säure behandelt, so geht es unter Austritt von Wasser und Stickstoffgas in Glycolsäure über:

$$\underset{\text{Glycin}}{\Theta_2 H_5 N \Theta_2} + HN\Theta_2 = \underset{\text{Glycolsäure}}{\Theta_2 H_4 \Theta_3} + H_2\Theta + 2N$$

Mit wasserfreiem Baryt erhitzt, liefert es Methylamin und Kohlensäure. Mit Kalihydrat liefert es Ammoniak, der Rückstand enthält Cyankalium und oxalsaures Kali.

Das Glycin verbindet sich mit Metallen, aber auch mit Säuren zu salzartigen Verbindungen, es verbindet sich endlich sogar mit Salzen zu krystallisirbaren Verbindungen.

Sein Vermögen, sich ebensowohl mit Säuren als mit Metallen zu Salzen zu vereinigen, erläutert die von uns gewählte typische Formel des Glycins. Diese Formel drückt aus, dass, indem Glycolsäure und Ammoniak unter Austritt von 1 Mol. Wasser in Glycin übergehen, die beiden zur Wasserbildung erforderlichen Atome H von der Glycolsäure und vom Ammoniak geliefert werden und zwar von der Glycolsäure jenes H-Atom, welches wir S. 316 mit h bezeichnet und als durch Metalle schwer vertretbar hervorgehoben haben. Der von dem Typus Wasser noch restirende Wasserstoff durch Metalle vertreten, giebt die eine Reihe von Glycinverbindungen, deren allgemeine Formel, wenn wir mit M ein beliebiges Metall bezeichnen, folgende ist:

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} N \quad \left.\begin{matrix} \Theta_2 H_2 \Theta'' \\ M \end{matrix}\right\} \Theta$$

Andererseits ist der Rest des Ammoniaks, welcher im Molekül des Glycins enthalten ist, noch positiv genug, um, wenngleich in etwas abgeschwächtem Grade, als Ammoniak zu fungiren, d. h. sich mit Säuren zu vereinigen.

Die Verbindungen des Glycins mit Metallen sind leicht löslich und krystallisirbar. Das Kupfersalz krystallisirt in blauen Nadeln, das Silber- und Quecksilbersalz in farblosen Krystallen.

Von den Verbindungen des Glycins mit Säuren sind die salzsaure, salpetersaure, schwefelsaure und oxalsaure dargestellt. Sie enthalten meist 1 Mol. Säurehydrat und sind leicht löslich und krystallisirbar. Das salzsaure Glycin liefert mit Platinchlorid ein Doppelsalz.

In den Verbindungen mit Salzen ist auf 1 Mol. Glycin meist 1 Mol. des Salzes enthalten. Auch sie krystallisiren leicht.

Vorkommen und Bildung.

Vorkommen, Bildung und Darstellung. Das Glycin tritt bei mannigfachen Zersetzungsvorgängen thierischer Materien als Product auf, so bei der Zersetzung des Leims durch Schwefelsäure und durch Alkalien, des Badeschwamms mit concentrirter Schwefelsäure, bei der Zersetzung der Hippursäure und Glykocholsäure durch verdünnte Säuren, ferner bei der Behandlung der Harnsäure mit Jodwasserstoff und mit concentrirter Schwefelsäure, endlich beim Erwärmen der Amidomalon-

Digitized by Google

säure (s. w. u.). Glycin erhält man aber auch durch Einwirkung von Ammoniak auf Monochloressigsäure:

$$\begin{cases} ϵH_2Cl \\ ϵΘ(ΘH) \end{cases} + 2NH_3 = \begin{cases} ϵH_2NH_2 \\ ϵΘ(ΘH) \end{cases} + NH_4Cl$$

Monochloressigsäure — Glycin

Der Vorgang bei dieser Bildung des Glycins besteht demnach einfach darin, dass aus der Chloressigsäure das Chlor als Chlorammonium austritt und der übrig bleibende Rest der 2 Moleküle Ammoniak, NH_2 (Amid), an die Stelle des Chlors eintritt. Dieser Bildung des Glycins entspricht die Structurformel des Glycins und seine Bezeichnung als Amidoessigsäure.

Auch durch Behandlung von Bromessigsäure mit Ammoniak erhält man Glycin.

Am einfachsten stellt man das Glycin durch Kochen der Hippursäure mit Salzsäure dar, wobei sich Benzoësäure ausscheidet, während salzsaures Glycin gelöst bleibt. Nach Abscheidung der Benzoësäure verdunstet man das Filtrat und zerlegt das salzsaure Glycin durch Ammoniak, unter Zusatz von absolutem Alkohol, wobei das Glycin herausfällt. Darstellung.

Methylglycin; Methylglycocoll; Sarkosin: $\left.\begin{matrix} H \\ ϵH_3' \end{matrix}\right\} N \quad \left.\begin{matrix} ϵ_2H_2Θ'' \\ H \end{matrix}\right\} Θ$

Durchsichtige, gerade, rhombische Säulen, die leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich aber in Aether sind. Das Sarkosin ist flüchtig, und beginnt schon bei 100° C. zu sublimiren. Es schmeckt süsslich scharf und seine wässerige Lösung ist ohne Einwirkung auf Pflanzenfarben. Sarkosin.

Mit Säuren bildet es sauer reagirende, sehr leicht lösliche Salze, mit Platinchlorid ein in honiggelben grossen Octaëdern krystallisirendes Doppelsalz: $2\,(ϵ_3H_7NΘ_2, HCl)PtCl_4 + 2\,H_2Θ$.

Beim Erhitzen mit Kalihydrat oder Natronkalk entwickelt das Sarkosin Methylamin, während das Glycin bei dieser Behandlung Ammoniak liefert.

Bildung. Das Sarkosin ist ein Zersetzungsproduct des im Thierkörper vorkommenden Kreatins. Wird dieses (vergl. weiter unten) mit Barytwasser gekocht, so zerfällt es unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser in Sarkosin und Harnstoff nach folgender Formelgleichung: Bildung.

$$ϵ_4H_9N_3Θ_2 + H_2Θ = ϵ_3H_7NΘ_2 + ϵH_4N_2Θ$$

Kreatin — Sarkosin — Harnstoff

Man erhält ferner Sarkosin durch Kochen von Monochloressigsäure mit Methylamin:

$$ϵ_2H_3ClΘ_2 + ϵH_5N = ϵ_3H_7NΘ_2 + HCl$$

Chloressigsäure — Methylamin — Sarkosin

Diese Bildungsweise ist der des Glycins aus Chloressigsäure und Ammoniak analog und spricht für die oben gegebene Formel, während

anderseits aber der Umstand, dass Sarkosin mit Basen oder Metallen keine Verbindungen einzugehen scheint, es wenig plausibel macht, dass der Wasserstoff der Carboxylgruppe in dieser Verbindung noch enthalten sei.

Aus Kreatin stellt man das Sarkosin dar, indem man dasselbe mit Barytwasser kocht, wobei unter Zersetzung des gebildeten Harnstoffs Ammoniak entweicht und sich kohlensaurer Baryt niederschlägt, während Sarkosin und überschüssiger Baryt gelöst bleiben. Man entfernt den letzteren durch Kohlensäure und dampft das nun nur Sarkosin enthaltende Filtrat zur Krystallisation ein.

Aethylglycin.

Auch ein dem Methylglycin analoges Aethylglycin ist auf analoge Weise, d. h. durch Behandlung von Chloressigsäure mit Aethylamin dargestellt. Ebenso ein Diäthylglycin.

Glycolamid.

Glycolamid. Das Glycolamid ist dem Glycin isomer, allein es ist nicht identisch damit. Während nämlich Glycin sich ebensowohl mit Basen als auch mit Säuren zu salzartigen Verbindungen vereinigen kann, geht Glycolamid mit Basen keine Verbindungen ein, sondern nur mit Säuren. Dieses Verhalten erläutern nachstehende Structurformeln, welche ausdrücken, dass in dem Glycin der mit dem Kohlenwasserstoff verbundene Wasserrest durch NH_2 ersetzt ist, während in dem Glycolamid NH_2 an die Stelle von dem durch Metalle vertretbaren Hydroxyl der Carboxylgruppe getreten ist:

$$\Theta H_2 \begin{cases} \Theta H \\ \Theta\Theta(\Theta H) \end{cases} \qquad \Theta H_2 \begin{cases} NH_2 \\ \Theta\Theta(\Theta H) \end{cases} \qquad \Theta H_2 \begin{cases} \Theta H \\ \Theta\Theta NH_2 \end{cases}$$

Glycolsäure — Glycin — Glycolamid

Farblose, in Wasser leicht, in Weingeist schwierig lösliche Krystalle von etwas süssem Geschmack. Die Lösungen reagiren schwach sauer. Beim Erwärmen mit Kali geht es unter Ammoniakentwickelung in glycolsaures Kali über. Das Glycolamid geht mit Metallen keine salzartige Verbindungen ein, verbindet sich aber mit Säuren zu leicht zersetzbaren Salzen.

Das Glycolamid bildet sich durch directe Vereinigung von Glycolsäureanhydrid mit Ammoniak, beim Erhitzen des tartronsauren Ammoniaks, endlich bei der Zersetzung des Glycolsäureäthyläthers mittelst Ammoniak.

Aethylglycolamid.

Auch ein dem Aethylglycin isomeres Aethylglycolamid ist durch Behandlung von Glycolsäure-Aether mit Aethylamin dargestellt. Es ist eine syrupartige Substanz, die beim Kochen mit starken Basen in Glycolsäure und Aethylamin übergeht. Es verbindet sich mit Säuren, aber nicht mit Metallen.

Diglycol- und Triglycolamidosäure.

Bei der Einwirkung von Chloressigsäure auf wässeriges Ammoniak entstehen neben Glycin noch zwei Amidosäuren, von welcher Diglycolamidosäure der Diglycolsäure entspricht, während eine zweite Säure als Triglycolamidosäure bezeichnet wird.

Erstere hat die empirische Formel $\Theta_4 H_7 N \Theta_4$, ist krystallisirbar, löslich in kochendem Wasser, eine starke Säure und zweibasisch.

Letztere, die Triglycolamidosäure, $\Theta_6 H_9 N \Theta_6$, ist eine wohlcharakterisirte dreibasische Säure.

Die Diglycolamidosäure kann man als durch Vereinigung von 1 Mol. Glycolsäure mit 1 Mol. Ammoniak, in dem 2 Atom H durch $C_2H_2\Theta''$ ersetzt sind, entstanden betrachten, während die Triglycolamidosäure jedenfalls eine noch complexere Constitution besitzt. Die chemische Structur dieser Säuren ist jedenfalls noch sehr zweifelhaft.

Zu den Sulfoderivaten der Glycolsäure werden gewöhnlich gezählt:

Monosulfoglycolsäure: $CH_2\begin{cases}SH\\ C\Theta(\Theta H)\end{cases}$

das Product der Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf monochloressigsaures Kali, eine saure unkrystallisirbare, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Masse darstellend, die mit 1 Atom Metall zum Theil krystallisirbare Salze liefert und die

Glycolschweflige Säure; Glycolsulfonsäure (Sulfoessigsäure):

$$\left.\begin{matrix}C_2H_2\Theta''\\ S\Theta_2''\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3 \quad \text{oder} \quad CH_2\begin{cases}S\Theta_2(\Theta H)\\ C\Theta(\Theta H)\end{cases}$$

Bei 62° C. schmelzende, bei 160° C. sich zersetzende, an der Luft zerfliessliche Krystalle, welche Krystallwasser enthalten. Die Lösungen der Säure reagiren stark sauer. Sulfoessigsäure.

Die glycolschweflige Säure ist zweibasisch und bildet krystallisirbare, sämmtlich in Wasser lösliche Salze.

Beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure geht die glycolschweflige Säure in Disulfometholsäure (vergl. S. 280) über.

Die glycolschweflige Säure entsteht beim gelinden Erwärmen eines Gemisches von Eisessig und Schwefelsäureanhydrid. Man verdünnt mit Wasser, sättigt mit kohlensaurem Baryt und erhält so das Barytsalz der Säure, welches man zur Krystallisation bringt und dann durch Schwefelsäure zersetzt. Auch durch Oxydation der Monosulfoglycolsäure mit Salpetersäure wird glycolschweflige Säure erhalten.

Lactylverbindungen.

Radical Lactyl: $C_3H_4\Theta''$ oder $C_2H_4C\Theta''$.

So wie das Radical Glycolyl als Methylencarbonyl: $CH_2C\Theta''$, bezeichnet werden kann, so lässt sich das Lactyl in C_2H_4 und $C\Theta$ auflösen und als Aethylencarbonyl bezeichnen; allein während bei dem Kohlenwasserstoff CH_2, dem einen Componenten des Glycolyls, eine Structurdifferenz nicht möglich ist, sind für den Kohlenwasserstoff, C_2H_4, bereits zwei Isomeriefälle möglich, wie wir S. 280 auseinandergesetzt haben; daher können auch zwei Radicale, nämlich Aethylencarbonyl, $\begin{cases}CH_2\\ CH_2C\Theta\end{cases}$, und Aethylidencarbonyl, $\begin{cases}CH_3\\ CHC\Theta\end{cases}$ als möglich gedacht werden. In der That giebt es zwei isomere Milchsäuren, welche ihrer chemischen Structur entsprechend, als Aethyliden- und Aethylenmilchsäure bezeichnet werden.

Digitized by Google

Aethylidenmilchsäure.

Syn. Gährungsmilchsäure.

$$\left.\begin{matrix} C_3H_4O'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 \qquad \begin{cases} CH \begin{cases} OH \\ CO(OH) \end{cases} \\ CH_3 \end{cases} =$$

Typenformel. Structurformel.

Gährungsmilchsäure.

Im concentrirten Zustande stellt die Milchsäure eine farb- und geruchlose, zuweilen schwach gelbliche syrupähnliche Flüssigkeit dar, die unter keinen Verhältnissen zum Erstarren zu bringen ist und einen stark und rein sauren Geschmack besitzt. In diesem Zustande ist ihr specif. Gewicht 1,215. Sie ist in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether löslich und zieht aus der Luft Wasser an. Auch in verdünntem Zustande zeigt sie deutlich saure Reaction. Die Milchsäure ist nichtflüchtig und treibt flüchtige Säuren, auch einige Mineralsäuren, aus ihren Salzen aus. Bei dem Erhitzen ihrer wässerigen Lösung verflüchtigt sich ein Theil mit den Wasserdämpfen, aber das Meiste bleibt zurück, verliert bei 130° C. ein Molekül, dann stärker bis zu 160° C. erhitzt das zweite Molekül Wasser und verwandelt sich in Lactid, d. h. Milchsäureanhydrid.

Bei der Behandlung mit einem Gemenge von chromsaurem Kali und Schwefelsäure liefert sie Essigsäure und Ameisensäure. Mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit auf 130° erhitzt, giebt sie Aldehyd und Ameisensäure, beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure wird sie zersetzt, wobei eine reichliche Menge reinen Kohlenoxydgases entweicht. Bei der trockenen Destillation liefert sie Lactid, Kohlensäure, Kohlenoxydgas und Aldehyd. Auch bei der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure wird neben Kohlensäure viel Aldehyd gebildet. Durch gewisse Fermente, namentlich faulende thierische Stoffe, wird die Milchsäure unter der Gährung günstigen Bedingungen in Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoffgas zerlegt (vergl. S. 229).

Erhitzt man Milchsäure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren, so wird sie direct in Propionsäure umgewandelt:

$$\underset{\text{Milchsäure}}{C_3H_6O_3} + 2\,HJ = H_2O + \underset{\text{Propionsäure}}{C_3H_6O_2} + 2\,J$$

Auch auf indirectem Wege lässt sich die Gährungsmilchsäure in Propionsäure verwandeln. (Vergl. weiter unten.)

Vorkommen u. Bildung.

Vorkommen und Bildung. Die Gährungsmilchsäure ist die dem Propylenalkohol eigenthümliche intermediäre Säure, sie entsteht aus diesem durch Verlust von 2 At. H und Aufnahme von 1 At. Sauerstoff:

$$\underset{\text{Propylenalkohol}}{C_3H_8O_2} + 2\,O = H_2O + \underset{\text{Milchsäure}}{C_3H_6O_3}$$

Digitized by Google

Die Gährungsmilchsäure ist ferner ein Gährungsproduct des Milchzuckers, einer in der Milch der Säugethiere vorkommenden Zuckerart, die unter der Einwirkung von Fermenten, namentlich des in der Milch vorkommenden Caseïns, wenn letzteres sich zu zersetzen beginnt, in Milchsäure übergeht. Hieraus erklärt sich das Sauerwerden der Milch und in der That ist die in der sauren Milch enthaltene Säure Milchsäure. Die Milchsäure bildet sich aber auch aus den anderen Zuckerarten bei Gegenwart als Ferment wirkender thierischer Membranen, auch bei der geistigen Gährung wird bei etwas höherer Temperatur etwas Milchsäure gebildet. Sie ist ausserdem in vielen anderen sauren gegohrenen Substanzen enthalten, so namentlich im Sauerkraut, in den sauren Gurken, verschiedenen Pflanzenextracten, im Magensafte und dem Darminhalte u. a. m. **Sauerwerden der Milch.**

Künstlich kann sie erzeugt werden durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Lactylamidosäure (Alanin):

$$\underset{\text{Alanin}}{C_3H_7NO_2} + HNO_2 = \underset{\text{Milchsäure}}{C_3H_6O_3} + 2N + H_2O$$

Bei der Behandlung von Brompropionsäure mit überschüssigen Alkalien:

$$\underset{\text{Brompropionsäure}}{C_3H_5BrO_2} + H_2O = HBr + \underset{\text{Milchsäure}}{C_3H_6O_3}$$

Bei der Behandlung von Brenztraubensäure mit Wasserstoff *in statu nascendi*, bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Glycerinsäure und endlich auf synthetischem Wege durch wechselseitige Einwirkung von Aldehyd, Blausäure und Salzsäure bei Gegenwart von Wasser:

$$\underset{\text{Aldehyd}}{C_2H_4O} + \underset{\text{Blausäure}}{CNH} + HCl + 2H_2O = \underset{\text{Milchsäure}}{C_3H_6O_3} + NH_4Cl$$

Es bildet sich dabei zunächst eine Verbindung von Aldehyd mit Cyanwasserstoff: C_2H_4O, CNH, welche aber sofort in Milchsäure übergeht.

Darstellung. Die beste Art der Darstellung der Milchsäure besteht darin, dass man Zucker mit faulem Käse, Zinkoxyd und Wasser bei 40° bis 50° C. gähren lässt. Die Flüssigkeit gesteht hierbei nach 8 bis 10 Tagen zu Krystallen von milchsaurem Zinkoxyd, die durch Umkrystallisiren gereinigt, durch Schwefelsäure zerlegt werden. Die rohe Milchsäure enthält aber meist noch Mannit (als Nebenproduct der Gährung entstanden), den man entfernt, indem man die noch wasserhaltige Säure mit Aether schüttelt, der die Milchsäure aufnimmt, nicht aber den Mannit. Durch Verdunsten der ätherischen Lösung gewinnt man die Milchsäure rein. **Darstellung.**

Milchsaure Salze. Die Milchsäure ist eine zweiatomige aber einbasische Säure, so wie die Glycolsäure und überhaupt alle Säuren der Reihe. Sie enthält mithin nur 1 At. durch Metalle leicht und auf dem gewöhnlichen Wege der Salzbildung vertretbaren Wasserstoffs. Das zweite typische H-Atom ist dagegen leicht durch Säureradicale, oder auch durch Alkoholradicale vertretbar. Es verhält sich wie der typische Wasserstoff der einatomigen Alkohole. Zur Versinnlichung **Milchsaure Salze.**

Digitized by Google

dieses Verhaltens können wir für die Milchsäure und die milchsauren Salze denselben Formelausdruck, wie bei der homologen Glycolsäure wählen:

$$\left.\begin{array}{r} h \\ Є_3 H_4 Θ'' \\ H \end{array}\right\} Θ_2 \qquad\qquad \left.\begin{array}{r} h \\ Є_3 H_4 Θ'' \\ M \end{array}\right\} Θ_2$$

Milchsäure — Milchsaure Salze

Diese Formeln versinnlichen wohl das Verhalten der Milchsäure, allein sie erklären es nicht. Erklärt wird es, wenn man die Structurformeln zur Anwendung bringt:

$$\left\{\begin{array}{l} ЄH \left\{\begin{array}{l} ΘH \\ ЄΘ(ΘH) \end{array}\right. \\ ЄH_3 \end{array}\right. \qquad\qquad \left\{\begin{array}{l} ЄH \left\{\begin{array}{l} ΘH \\ ЄΘ(ΘM) \end{array}\right. \\ ЄH_3 \end{array}\right.$$

Gährungsmilchsäure — Milchsaure Salze

Aus diesen Formeln ergiebt sich, dass die Gährungsmilchsäure zwar zwei Hydroxyle ($ΘH$), aber nur einmal die Carboxylgruppe $ЄΘ(ΘH)$, deren Wasserstoff der durch Metalle leicht vertretbare und den Charakter der Säuren bedingende ist, enthält.

Die nach obiger Formel zusammengesetzten milchsauren Salze werden normale genannt. Sie sind vollkommen neutral, löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether. Die meisten sind krystallisirbar. Sie vertragen eine Temperatur von 150° bis 170° C., ohne sich zu zersetzen.

Wir erwähnen hier nachstehende milchsaure Salze besonders:

Milchsaurer Kalk.

Milchsaurer Kalk: $\left.\begin{array}{r} h \\ Є_3 H_4 Θ'' \\ Єa'' \\ Є_3 H_4 Θ'' \\ h \end{array}\right\} Θ_4 + 5 H_2Θ$, weisses, undurchsichtiges, aus mikroskopisch-feinen concentrisch gruppirten Nadeln bestehendes Salz. In heissem Wasser und Alkohol leicht löslich. Seine mikroskopischen Krystallisationen sind sehr charakteristisch, sie werden zur Erkennung der Milchsäure benutzt.

Man erhält den milchsauren Kalk durch Kochen von Milchsäure mit kohlensaurem Kalk.

Milchsaures Zinkoxyd.

Milchsaures Zinkoxyd: $\left.\begin{array}{r} h \\ Є_3 H_4 Θ'' \\ Zn'' \\ Є_3 H_4 Θ'' \\ h \end{array}\right\} Θ_4 + 3 H_2Θ$. Glänzende Krusten, oder grosse, unregelmässig gruppirte Nadeln, bei 100° C. das Krystallwasser leicht verlierend. Löslich in kochendem Wasser, beinahe unlöslich aber in Alkohol. Die mikroskopischen Krystallisationen dieses Salzes sind ebenfalls sehr charakteristisch.

Das milchsaure Zinkoxyd wird durch Kochen von reinem, oder kohlensaurem Zinkoxyd mit Milchsäure erhalten.

Milchsaures Eisenoxydul, $\left.\begin{array}{r} h \\ Є_3 H_4 Θ'' \\ Fe \end{array}\right\} Θ_2$, ist ein grünlich weisses, kry-

Digitized by Google

stallinisches, in Wasser zu einer blassgrünlich-gelben Flüssigkeit lösliches Pulver von mildem, süsslich eisenhaftem Geschmack. Wird durch Fällung von milchsaurem Natron mit schwefelsaurem Eisenoxydul dargestellt.

Milchsaures Eisenoxydul ist officinell und in der Medicin als Heilmittel angewandt.

Milchsaures Kupferoxyd.

Milchsaures Kupferoxyd: $\left.\begin{matrix} h \\ \text{Є}_3\text{H}_4\Theta'' \\ \text{Єu}'' \\ \text{Є}_3\text{H}_4\Theta'' \\ h \end{matrix}\right\} \Theta_4 + 2\,\text{H}_2\Theta$. Grosse, blaue oder grüne, tafelförmige prismatische Krystalle. Dieselben verlieren ihr Krystallwasser schon über Schwefelsäure. Das Salz zersetzt sich erst bei 200° C. Löslich in kaltem und kochendem Wasser, ziemlich schwierig löslich in Alkohol.

Anomale milchsaure Salze.

Ausser den normalen Salzen der Milchsäure kennt man auch solche mit 2 At. Metall. Doch sind wenige derartige Salze darstellbar, es sind vorzugsweise nur elektronegative Metalle, die den negativen Wasserstoff in der Milchsäure ebenso leicht ersetzen, wie die positiven Metalle den positiven.

Uebersaure milchsaure Salze.

Endlich sind noch sogenannte übersaure Salze der Milchsäure dargestellt. Dieselben können betrachtet werden als molekulare Aneinanderlagerungen von normalen Salzen mit Säurehydrat.

Man kennt von diesen Salzen das Baryt- und Kalksalz. Durch Vertretung des positiven H des Säurehydrats durch Metalle in diesen Salzen entstehen Doppelsalze; so sind ein Kalk-Kalisalz, ein Kalk-Natron- und ein Zink-Natronsalz dargestellt.

Aether der Milchsäure.

Milchsäureäther.

Auch bei diesen Derivaten der Milchsäure tritt der zweiatomig-einbasische Charakter dieser Säure deutlich hervor. Es sind theils neutrale Aether, den normalen milchsauren Salzen und den Salzen mit 2 At. Metall correspondirend, theils Aethersäuren. Dargestellt sind folgende:

$$\left\{\begin{matrix} \text{ЄH} \left\{\begin{matrix} \Theta\text{H} \\ \text{Є}\Theta(\Theta\text{Є}_2\text{H}_5) \end{matrix}\right. \\ \text{ЄH}_3 \end{matrix}\right. \qquad \left\{\begin{matrix} \text{ЄH} \left\{\begin{matrix} \Theta\text{Є}_2\text{H}_5 \\ \text{Є}\Theta(\Theta\text{H}) \end{matrix}\right. \\ \text{ЄH}_3 \end{matrix}\right. \qquad \left\{\begin{matrix} \text{ЄH} \left\{\begin{matrix} \Theta\text{ЄH}_3 \\ \text{Є}\Theta(\Theta\text{H}) \end{matrix}\right. \\ \text{ЄH}_3 \end{matrix}\right. \qquad \left\{\begin{matrix} \text{ЄH} \left\{\begin{matrix} \Theta\text{Є}_2\text{H}_5 \\ \text{Є}\Theta(\Theta\text{Є}_2\text{H}_5) \end{matrix}\right. \\ \text{ЄH}_3 \end{matrix}\right.$$

Milchsäure-Monäthyläther	Aethyl-milchsäure	Methyl-milchsäure	Milchsäure-diäthyläther

Milchsäure-Monäthyläther.

Milchsäure-Monäthyläther ist eine neutrale, bei 156° C. siedende Flüssigkeit, die mit Wasser rasch in Alkohol und Milchsäure zerfällt. Giebt ähnlich wie Alkohol mit Chlorcalcium eine krystallisirende Verbindung; Kalium löst sich darin unter Wasserstoffentwickelung und giebt die Verbindung $\left\{\begin{matrix} \text{ЄH} \left\{\begin{matrix} \Theta\text{K} \\ \text{Є}\Theta(\Theta\text{Є}_2\text{H}_5) \end{matrix}\right. \\ \text{ЄH}_3 \end{matrix}\right.$, welche dem äthylmilchsauren Kali isomer, aber damit nicht identisch ist.

Man erhält den Milchsäure-Monoäthyläther durch Destillation von milchsaurem Kali-Kalk mit ätherschwefelsaurem Kali, leichter noch, indem man Milchsäure mit Alkohol im zugeschmolzenen Rohre auf 170° C. erhitzt.

Aethylmilchsäure.

Aethylmilchsäure. Diese Verbindung ist, wie obige Formel zeigt, dem Milchsäure-Monäthyläther isomer, aber ihre Constitution ist eine andere. Während in letzterem der dem Carboxyl zugehörige Wasserstoff durch Aethyl ersetzt ist und dadurch eine neutrale, den neutralen Salzen entsprechende Aetherart entsteht, ist in der Aethylmilchsäure der dem Kohlenwasserstoff zugehörige Wasserstoff durch Aethyl ersetzt, der den Säurecharakter der Milchsäure bedingende Wasserstoff aber unvertreten.

Demgemäss ist die Aethylmilchsäure ein stark sauer reagirender Syrup, der mit 1 Atom Metall krystallisirbare Salze bildet. Durch concentrirte Jodwasserstoffsäure wird die Aethylmilchsäure in Milchsäure und Jodäthyl umgesetzt. Aethylmilchsaures Silber dagegen und Aethyljodür geben Milchsäurediäthyläther und Jodsilber.

Die Aethylmilchsäure erhält man beim Kochen von Milchsäurediäthyläther mit Kalilauge, sie bildet sich ausserdem bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Jodoform.

Milchsäurediäthyläther.

Milchsäurediäthyläther. Angenehm riechende, bei 156,5° C. siedende neutrale Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt er in Alkohol und Aethylmilchsäure, beim Kochen mit Ammoniak in Alkohol und Aethyllactamid.

Man erhält den Milchsäurediäthyläther auf mehrfache Weise. Am Verständlichsten ist seine Bildung bei der Behandlung von äthylmilchsaurem Silber mit Jodäthyl:

$$\left\{\begin{matrix}\text{Є}H\left\{\begin{matrix}\Theta\,\text{Є}_2H_5\\ \text{Є}\Theta(\Theta Ag)\end{matrix}\right.\\ \text{Є}H_3\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_5\\ J\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Ag\\ J\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}\text{Є}H\left\{\begin{matrix}\Theta\,\text{Є}_2H_5\\ \text{Є}\Theta(\Theta\,\text{Є}_2H_5)\end{matrix}\right.\\ \text{Є}H_3\end{matrix}\right.$$

Aethylmilchsaures Silber — Jodäthyl — Milchsäurediäthyläther

oder bei der Behandlung der dem äthylmilchsauren Kali isomeren, aus Milchsäure-Monäthyläther dargestellten Verbindung mit Aethyljodür.

Die **Methylmilchsäure** verhält sich der Aethylmilchsäure analog.

Gemischte Milchsäuren.

Aus obigen theoretischen Betrachtungen ergiebt sich ohne Weiteres, dass der durch Metalle nicht leicht vertretbare typische Wasserstoff der Milchsäure als dem Alkoholtyp angehörig, durch Säureradicale leicht vertretbar sein müsse. Dies ist in der That der Fall und es entstehen auf solche Weise sogenannte **gemischte Milchsäuren**, von denen wir die **Benzomilchsäure** später kennen lernen werden; weitere derartige Säuren sind

$$\left\{\begin{matrix}\text{Є}H\left\{\begin{matrix}\Theta\,\text{Є}_2H_3\Theta\\ \text{Є}\Theta(\Theta H)\end{matrix}\right.\\ \text{Є}H_3\end{matrix}\right. \qquad \left\{\begin{matrix}\text{Є}H\left\{\begin{matrix}\Theta\,\text{Є}_4H_7\Theta\\ \text{Є}\Theta(\Theta H)\end{matrix}\right.\\ \text{Є}H_3\end{matrix}\right.$$

Acetomilchsäure — Butyromilchsäure

Milchsäureanhydrid: $\left.\Theta_3 H_4 \Theta''\right\} \Theta$.

Syn. Lactid.

Weisse, monoklinoëdrische Krystalle, oft von bedeutender Grösse, beim Trocknen zerfallend. Sie schmelzen bei 107° C., kochen bei 250° C. und sublimiren ohne Zersetzung. Sie lösen sich in kochendem Wasser auf und gehen hierbei allmählich in Milchsäure über. Bei raschem Erhitzen zersetzt sich das Lactid in Aldehyd und Kohlenoxyd: $\Theta_3 H_4 \Theta_2 = \Theta_2 H_4 \Theta + \Theta\Theta$. Durch Ammoniak wird es in Lactamid übergeführt, durch Aethylamin in Lactäthylamid. **Milchsäureanhydrid (Lactid).**

Man erhält das Lactid oder Milchsäureanhydrid durch vorsichtiges Erhitzen der Milchsäure auf 250° C., wobei das Anhydrid neben anderen Producten in die Vorlage übergeht und hier krystallinisch erstarrt.

Lactylchlorür: $\left.\begin{matrix}\Theta_3 H_4 \Theta'' \\ Cl_2\end{matrix}\right\}$.

Sehr wenig beständige Flüssigkeit, welche bei der Destillation eine theilweise Zersetzung erleidet und mit Wasser sofort in Salzsäure und Chlorpropionsäure zerlegt wird: Lactylchlorür.

$$\underset{\text{Lactylchlorür}}{\Theta_3 H_4 \Theta Cl_2} + H_2 \Theta = H Cl + \underset{\text{Chlorpropionsäure}}{\Theta_3 H_5 Cl \Theta_2}$$

Durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht das Lactylchlorür in Propionsäure über und zwar durch Rückwärtssubstitution der primär gebildeten Chlorpropionsäure.

Mit Alkohol behandelt, setzt sich das Lactylchlorür in Chlorpropionsäureäther: $\left.\begin{matrix}\Theta_3 H_4 Cl \Theta' \\ \Theta_2 H_5'\end{matrix}\right\}\Theta$, um, der übrigens auch als Chlormilchsäureäther aufgefasst werden kann: $\left.\begin{matrix}\Theta_3 H_4 \Theta'' \\ \Theta_2 H_5'\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta \\ Cl\end{matrix}$.

Dieses Verhalten des Lactylchlorürs lässt es auch als Chlorpropionylchlorür: $\left.\begin{matrix}\Theta_3 H_4 Cl \Theta \\ Cl\end{matrix}\right\}$, auffassen.

Für seine Auffassung als Lactylverbindung spricht dagegen seine Darstellungsweise, sein Verhalten zu Kalihydrat, welches es in Milchsäure umsetzt, sowie die Thatsache, dass der Chlorpropionsäureäther mit Natriumäthylat Milchsäurediäthyläther, mit milchsaurem Kali Dilactylmonäthyläther, mit buttersaurem Kali Butyromilchsäureäther liefert, sohin durchweg Lactylverbindungen.

Man erhält das Lactylchlorür bei der Destillation von milchsaurem Kalk mit Phosphorchlorid.

Ammoniakderivate der Milchsäure.

Dieselben sind zahlreich, von praktischer Bedeutung ist aber nur die

Amidomilchsäure. Alanin. Amidopropionsäure.

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ \Theta_3 H_4 \Theta'' \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ \\ \Theta \end{matrix} \qquad \left\{\begin{matrix} \Theta H \left\{\begin{matrix} NH_2 \\ \Theta\Theta(\Theta H) \end{matrix}\right. \\ \Theta H_3 \end{matrix}\right.$$

Typenformel. Structurformel.

Alanin.

Perlmutterglänzende, rhombische Säulen, leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol, gar nicht in Aether. Die Lösung schmeckt süss und ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Beim Erhitzen sublimirt das Alanin zum Theil unzersetzt, ein anderer Theil zerfällt dabei in Kohlensäure und Aethylamin.

Durch salpetrige Säure wird das Alanin in Gährungsmilchsäure verwandelt:

$$\underset{\text{Alanin}}{\Theta_3 H_7 N \Theta_2} + HN\Theta_2 = \underset{\text{Milchsäure}}{\Theta_3 H_6 \Theta_3} + H_2\Theta + 2N$$

Beim Erwärmen mit Bleisuperoxyd und Wasser liefert es Kohlensäure, Aldehyd und Ammoniak.

So wie das Glycin, verbindet sich auch das Alanin mit Basen, mit Säuren und mit Salzen. Die Verbindungen mit Säuren sind in Wasser löslich und krystallisirbar. Das salzsaure Salz liefert mit Platinchlorid ein krystallisirendes Doppelsalz: $2(\Theta_3 H_7 N \Theta_2, HCl) PtCl_4$.

Bildung.

Das Alanin müsste sich nach Analogie des Glycins aus Monochlor- oder Monobrompropionsäure und Ammoniak erhalten lassen, ist aber direct auf diesem Wege nicht dargestellt. Wohl aber auf einem Umwege aus Milchsäure, indem man diese in Lactylchlorür verwandelt, welches (vorige Seite) durch Alkohol in Chlormilchsäureäther (Chlorpropionsäureäther) verwandelt wird. Durch Erhitzen mit Ammoniak geht dieser in Alanin, Salmiak und Alkohol über:

$$\underset{\text{Chlorpropionsäureäther}}{\Theta_3 H_4 Cl(\Theta_2 H_5)\Theta_2} + 2NH_3 + H_2\Theta = \underset{\text{Alanin}}{\Theta_3 H_7 N \Theta_2} + NH_4Cl + \underset{\text{Alkohol}}{\Theta_2 H_6 \Theta}$$

Darstellung auf synthetischem Wege.

Zuerst wurde das Alanin auf synthetischem Wege erhalten durch Kochen und Eindampfen einer Mischung von Aldehyd-Ammoniak, Blausäure und Salzsäure. Die Bildung wird durch nachstehende Formelgleichung anschaulich gemacht:

$$\underset{\text{Aldehyd}}{\Theta_2 H_4 \Theta} + \underset{\text{Blausäure}}{\Theta NH} + H_2\Theta = \underset{\text{Alanin}}{\Theta_3 H_7 N \Theta_2}$$

Aus der eingedampften Lösung krystallisirt Salmiak und salzsaures Alanin, welch letzteres in Alkohol sich löst. Man verwandelt es durch Behandlung mit Bleioxydhydrat in Alaninbleioxyd und führt dieses durch Schwefelwasserstoff in reines Alanin über.

Das Alanin ist mit Sarkosin isomer.

Von sonstigen Ammoniakderivaten der Milchsäure erwähnen wir das dem Alanin isomere Lactamid (das Analogon des Glycolamids),

Aethyllactamid und Lactäthylamid. Ihre Structurformeln sind nachstehende:

$$\begin{cases} ЄH \begin{cases} ΘH \\ ЄΘNH_2 \end{cases} \\ ЄH_3 \end{cases} \qquad \begin{cases} ЄH \begin{cases} ΘЄ_2H_5 \\ ЄΘNH_2 \end{cases} \\ ЄH_3 \end{cases} \qquad \begin{cases} ЄH \begin{cases} ΘH \\ ЄΘNHЄ_2H_5 \end{cases} \\ ЄH_3 \end{cases}$$

Lactamid — Aethyllactamid (Lactamethan) — Lactäthylamid

Von Sulfoderivaten sind

Monosulfomilchsäure: **(Oxythiolactylsäure)** $\begin{cases} ЄH \begin{cases} SH \\ ЄΘ(ΘH) \end{cases} \\ ЄH_3 \end{cases}$ und

Sulfoderivate der Milchsäure.

Lactylschweflige Säure: **(Sulfopropionsäure)** $\left.\begin{matrix} SΘ'' \\ Є_3H_4Θ'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} Θ_3$ oder $\begin{cases} ЄH \begin{cases} SΘ_3H \\ ЄΘ(ΘH) \end{cases} \\ ЄH_3 \end{cases}$

dargestellt. Von ersterer Säure ist zu erwähnen, dass sie durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf chlormilchsaures Kali entsteht. Sie ist krystallisirbar, leicht schmelzbar und löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Salpetersäure verwandelt sie in lactylschweflige Säure, die aber nur als Barytsalz dargestellt ist.

Polylactylverbindungen. Das Lactyl besitzt, so wie das Glycolyl und andere mehratomige Radicale die Eigenschaft, mehrfach in ein Molekül einzutreten und dadurch Verbindungen zu bilden, welche auf Condensationstypen bezogen werden müssen. Doch kennt man diese Polylactylverbindungen noch ziemlich unvollständig. Die

Polylactylverbindungen.

Dilactylsäure, $\left.\begin{matrix} Є_3H_4Θ'' \\ Є_3H_4Θ'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} Θ_3$, ist eine blassgelbe, amorphe, leicht schmelzbare Masse, die beim Kochen mit Wasser langsam, beim Erwärmen mit Alkalien rasch in Milchsäure übergeht und bei der trockenen Destillation in Milchsäureanhydrid zerfällt. Man erhält sie beim Erhitzen von Milchsäure auf 130° bis 200° C.

Dilactylsäure.

Aethylenmilchsäure.

Syn. Fleischmilchsäure.

$$\left.\begin{matrix} Є_3H_4Θ'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} Θ_2 \qquad \begin{cases} ЄH_2ΘH \\ ЄH_2ЄΘ(ΘH) \end{cases} =$$

Typenformel. — Structurformel.

Diese der Milchsäure isomere und ihr in vielen Beziehungen sehr ähnliche Säure unterscheidet sich davon zunächst durch ihre Oxydationsproducte bei der Behandlung mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, wobei sie Malonsäure (s. unten) liefert, während die Gährungsmilch-

Fleischmilchsäure.

säure Ameisensäure und Essigsäure giebt, endlich durch Krystallform, Krystallwassergehalt und Löslichkeitsverhältnisse ihrer Salze und ihre Bildungsweisen.

Fleischmilchsaurer Kalk krystallisirt mit nur 4 Mol. Krystallwasser und ist in Wasser schwieriger löslich wie der gewöhnliche milchsaure Kalk.

Fleischmilchsaures Zinkoxyd krystallisirt mit nur 2 Mol. Krystallwasser und ist in Wasser und Alkohol weit löslicher wie das gewöhnliche Zinksalz.

Fleischmilchsaures Kupferoxyd hat 1 Mol. Krystallwasser mehr wie das gewöhnliche Kupfersalz, krystallisirt nur in kleinen Krystallwarzen, und ist in Wasser und Alkohol leichter löslich wie das gewöhnliche Kupfersalz. Es zersetzt sich schon bei 140° C. unter Abscheidung von Kupferoxydul, während das gewöhnliche Salz erst bei 200° C. Zersetzung erleidet.

Beim Erhitzen auf 130° C. verwandelt sich die Fleischmilchsäure in Lactid, woraus durch Kochen mit Wasser Gährungsmilchsäure erhalten wird.

Vorkommen.

Vorkommen. Die Fleischmilchsäure findet sich im freien Zustande in den Muskeln nach ihrem völligen Absterben, in der Galle und vielen Drüsensäften. Sie scheint demnach in ihrem Vorkommen auf das Thierreich beschränkt zu sein.

Bildung und Darstellung.

Bildung und Darstellung. Die Fleischmilchsäure kann ebenfalls auf synthetischem Wege dargestellt werden, allein während die Gährungsmilchsäure aus Aldehyd, welcher als Aethylidenoxyd, $\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CHO \end{matrix}\right.$, betrachtet werden kann, erhalten wird, erhält man die Fleisch- oder Aethylenmilchsäure aus Aethylenverbindungen.

1. Man verwandelt Aethylenalkohol durch Behandlung mit Salzsäure in Aethylenoxychloür, $\left\{\begin{matrix} CH_2 OH \\ CH_2 Cl \end{matrix}\right.$, dieses durch Einwirkung von Cyankalium in Aethylenoxycyanür, $\left\{\begin{matrix} CH_2 OH \\ CH_2 CN \end{matrix}\right.$ und kocht dieses mit Kalilauge, wobei es sich unter Entwickelung von Ammoniak in Aethylenmilchsäure verwandelt:

$$\underset{\text{Aethylenoxycyanür}}{\left\{\begin{matrix} CH_2 OH \\ CH_2 CN \end{matrix}\right.} + 2 H_2O = \underset{\text{Aethylenmilchsäure}}{\left\{\begin{matrix} CH_2 OH \\ CH_2 CO(OH) \end{matrix}\right.} + NH_3$$

2. Behandelt man Carbonylchlorür mit Aethylen, so erhält man durch einfache Addition Lactylchlorür:

$$\underset{\text{Carbonylchlorür}}{COCl_2} + \underset{\text{Aethylen}}{C_2H_4} = \underset{\text{Lactylchlorür}}{C_3H_4OCl_2}$$

Letzteres zerfällt mit Wasser in Salzsäure und Chlorpropionsäure:

$$\underset{\text{Lactylchlorür}}{C_3H_4OCl_2} + H_2O = HCl + \underset{\text{Chlorpropionsäure}}{C_3H_5ClO_2}$$

Die so erhaltene Chlorpropionsäure liefert bei der Behandlung mit Alkalien Fleischmilchsäure:

Digitized by Google

$$\underset{\text{Chlorpropionsäure}}{C_3H_5ClO_2} + H_2O = HCl + \underset{\text{Fleischmilchsäure}}{C_3H_6O_3}$$

Hieraus folgt, dass die auf die angegebene Weise erhaltene Chlorpropionsäure die Structur $\begin{cases} CH_2Cl \\ CH_2CO(OH) \end{cases}$ haben muss, während die durch einfache Substitution des Wasserstoffs der Propionsäure durch Chlor dargestellte Chlorpropionsäure Gährungsmilchsäure zu liefern scheint, daher wahrscheinlich die Structurformel $\begin{cases} CH_3 \\ CHCl\,CO(OH) \end{cases}$ besitzt.

Zur Darstellung der Fleischmilchsäure laugt man zerhacktes Fleisch mit kaltem Wasser aus, versetzt mit Barytwasser und dampft nach Abscheidung des Albumins durch Kochen, die filtrirte Flüssigkeit zur Syrupconsistenz ein, versetzt den Rückstand mit Schwefelsäure und schüttelt mit Aether, welcher die Fleischmilchsäure löst und beim Verdunsten im Wasserbade als gelbliche, syrupartige Flüssigkeit zurücklässt. Darstellung.

Theoretisches. Die beiden isomeren Milchsäuren eignen sich trefflich dazu, an die Theorie der chemischen Structur den Maassstab der Thatsachen anzulegen. Das Verhalten derselben zeigt unwiderleglich, dass beide Säuren die gleiche empirische Formel besitzen, fernerhin, dass sie beide eine Hydroxyl- und eine Carboxylgruppe enthalten, verbunden mit einem Kohlenwasserstoff C_2H_4. Da nun der Grund ihrer Verschiedenheit weder in der Hydroxyl- noch in der Carboxylgruppe gesucht werden kann, die beiden gemeinsam ist, so muss er in der Vertheilung des Wasserstoffs der Atomgruppe C_2H_4 liegen. Nun sind, wie wir bereits S. 280 gezeigt haben, nicht nur allein zwei isomere Kohlenwasserstoffe C_2H_4, nämlich $\begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \end{cases}$ Aethylen und $\begin{cases} CH_3 \\ CH \end{cases}$ Aethyliden theoretisch möglich, sondern es liegen auch experimentelle Beweise für die Existenz beider Modificationen vor. Es liegt daher die Vermuthung nahe, die eine Milchsäure möge den Kohlenwasserstoff $\begin{cases} CH_3 \\ CH \end{cases}$, die andere den Kohlenwasserstoff $\begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \end{cases}$ mit OH und CO_2H verbunden enthalten. Ein genaueres Studium der beiden Milchsäuren steht mit dieser Ansicht in vollkommener Uebereinstimmung und führt zu den oben gegebenen Structurformeln der beiden Milchsäuren: Theoretisches.

$$\begin{cases} CH_3 \\ CH \begin{cases} OH \\ CO(OH) \end{cases} \end{cases} \qquad \begin{cases} CH_2\,OH \\ CH_2\,CO(OH) \end{cases}$$

Aethylidenmilchsäure (Gährungsmilchsäure) — Aethylenmilchsäure (Fleischmilchsäure)

welche nicht nur die verschiedene Vertheilung des Wasserstoffs in C_2H_4 deutlich machen, sondern einen damit zusammenhängenden weiteren Unterschied beider Säuren aufzeigen. In der Aethylidenmilchsäure ist nämlich die Hydroxyl- und Carboxylgruppe an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gelagert, in der Aethylenmilchsäure dagegen gehört die Hydroxylgruppe dem einen, die Carboxylgruppe dem anderen Kohlenstoffatom an. Die Gründe, welche für diese beiden Formeln sprechen, den Bildungs- und Umsetzungsweisen beider Säuren entnommen, machen in der That diese Structur in hohem Grade wahrscheinlich. Man erhält Gährungsmilchsäure aus Aldehyd, Blausäure und Salzsäure. Aldehyd aber, $\begin{cases} CH_3 \\ CHO \end{cases}$, kann als Aethylidenoxyd betrachtet wer-

den. Es liefert ferner die Gährungsmilchsäure bei der trockenen Destillation und bei der Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure neben Kohlenoxyd und Kohlensäure reichliche Mengen von Aldehyd.

Sie entsteht ausserdem bei der Einwirkung von Alkalien auf die Chlorpropionsäure der Structur $\left\{\begin{array}{l}CH_3\\ CH\,Cl\,C\Theta(\Theta H)\end{array}\right.$, wo einfacher Austausch von Cl gegen ΘH Aethylidenmilchsäure liefern muss.

Endlich spricht auch für die in Frage stehende Structur der Uebergang des Propylenalkohols in Gährungsmilchsäure, da dieser dann ein sehr natürlicher ist, wenn wir die wahrscheinlichste Structurformel des Propylenalkohols der Betrachtung zu Grunde legen:

$$\underset{\text{Propylenalkohol}}{\left\{\begin{array}{l}CH_3\\ CH(\Theta H)\\ CH_2(\Theta H)\end{array}\right.} \qquad \underset{\text{Gährungsmilchsäure}}{\left\{\begin{array}{l}CH_3\\ CH(\Theta H)\\ C\Theta(\Theta H)\end{array}\right.}$$

Die Fleischmilchsäure dagegen erhält man aus Aethylenverbindungen und zwar bei der Behandlung von Aethylenoxycyanür mit Alkalien, ferner aus Chlorpropionsäure der Structur $\left\{\begin{array}{l}CH_2Cl\\ CH_2\,C\Theta(\Theta H)\end{array}\right.$, die bei der Behandlung von Carbonylchlorür $C\Theta Cl_2$ mit Aethylen und Behandlung des Productes mit Wasser erhalten wird.

Zu Gunsten der Structurformeln beider Säuren spricht schliesslich auch noch ihr Verhalten bei der Oxydation durch Kaliumchromat und Schwefelsäure. Gährungsmilchsäure liefert nämlich nicht die ihr entsprechende Säure mit 4 Θ, sondern zwei Säuren: Essigsäure und Ameisensäure, Fleischmilchsäure giebt die ihr zugehörige Säure der Oxalsäurereihe, nämlich Malonsäure:

$$\underset{\text{Gährungsmilchsäure}}{\left\{\begin{array}{l}CH_3\\ CH\Theta H\\ C\Theta_2H\end{array}\right.} + \Theta = \underset{\text{Essigsäure}}{\left\{\begin{array}{l}CH_3\\ C\Theta_2H\end{array}\right.} + \underset{\text{Ameisensäure}}{CH\Theta\Theta H}$$

$$\underset{\text{Fleischmilchsäure}}{\left\{\begin{array}{l}CH_2\Theta H\\ CH_2\\ C\Theta(\Theta H)\end{array}\right.} + 2\Theta = \underset{\text{Malonsäure}}{\left\{\begin{array}{l}C\Theta\Theta H\\ CH_2\\ C\Theta\Theta H\end{array}\right.} + H_2\Theta$$

Butilactylverbindungen.

Radical Butilactyl: $C_4H_6\Theta''$ oder $C_3H_6C\Theta''$.

Dieses Radical kann als Propylencarbonyl betrachtet werden, allein für dieses sind wieder verschiedene Structuren möglich. Isomerien kommen hier vor, sind aber nicht erklärt. Wir lassen daher die Frage über die Structur des Kohlenwasserstoffs C_3H_6 in Folgendem vorläufig unerörtert.

Butilactinsäure.

Syn. Oxybuttersäure.

$$\underset{\text{Typenformel.}}{\left.\begin{array}{r}C_4H_6\Theta''\\ H_2\end{array}\right\}\Theta_2} \qquad \underset{\text{Structurformel.}}{C_3H_6\left\{\begin{array}{l}\Theta H\\ C\Theta(\Theta H)\end{array}\right.}$$

Butilactinsäure.

Diese Säure entspricht dem Butylenalkohol, denn

$$\underset{\text{Butylenalkohol}}{C_4H_{10}O_2} + 2O = \underset{\text{Butilactinsäure}}{C_4H_8O_3} + H_2O$$

Sie wurde aber bisher nicht aus diesem, sondern bei der Oxydation des Amylenalkohols durch Salpetersäure erhalten; diese Oxydation ist nämlich so energisch, dass 1 At. C des Amylenalkohols sich zu Kohlensäure oxydirt, während aus dem Rest Butilactinsäure entsteht. Butilactinsäure.

Der Milchsäure ähnliche, farblose, stark saure, syrupähnliche Flüssigkeit, mit Basen wohlcharakterisirte Salze bildend. Das Barytsalz und das Kalksalz sind in Wasser leicht, das Zinksalz schwer löslich.

Durch Behandlung von Monobrombuttersäure mit Alkalien, oder mit Silberoxyd erhält man ebenfalls eine, der Butilactinsäure aus Amylenalkohol gleich zusammengesetzte Säure, deren Salze aber von jenen der letzteren einige Abweichungen zeigen. Welche dieser beiden Säuren, die sich ähnlich zu einander verhalten, wie gewöhnliche und Fleischmilchsäure, der gewöhnlichen Milchsäure homolog ist, oder was dasselbe ist, dem Butylenalkohol entspricht, ist noch zu entscheiden. Eine dritte gleich zusammengesetzte Säure ist die Acetonsäure, welche bei der Behandlung von Aceton mit Blausäure und wässeriger Salzsäure erhalten wird. Isomere derselben.

Amidobutilactinsäure:
(Butalanin. Amidobuttersäure): $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_4H_6O' \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ O \end{matrix}$ oder $C_3H_6\begin{cases} NH_2 \\ CO(OH) \end{cases}$.

Farblose, kleine Blättchen, oder sternförmig gruppirte Nadeln, geruchlos, von deutlich süssem Geschmack, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, leicht löslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Alkohol, unlöslich in Aether. Erhitzt, sublimirt sie theilweise unzersetzt und entwickelt beim Schmelzen mit Kali Ammoniak. Butalanin.

Verbindet sich mit Basen und mit Säuren. Die salzsaure Verbindung, so wie überhaupt die Verbindungen mit Säuren sind sehr leicht löslich und krystallisirbar.

Wurde durch Behandlung von Monobrombuttersäure mit Ammoniak in ganz analoger Weise wie das Glycin erhalten:

$$\underset{\text{Brombuttersäure}}{C_4H_7BrO_2} + 2NH_3 = \underset{\text{Butalanin}}{C_4H_9NO_2} + NH_4Br$$

Das Butalanin ist dem Aethylglycin isomer.

Valerolactylverbindungen.

Radical Valerolactyl: C_5H_8O'' oder C_4H_8CO''.

Dieses Radical als Butylencarbonyl zu bezeichnen, wird in der Valerolactinsäure und der Amidovaleriansäure: ihrer Amidosäure, angenommen. Seine nähere Structur ist nicht ermittelt.

Valerolactinsäure.

Syn. Oxyvaleriansäure.

$$\left.\begin{matrix} \Theta_5 H_8 \Theta'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} \Theta_2 \qquad\qquad \Theta_4 H_8 \begin{cases} \Theta H \\ \Theta\Theta(\Theta H) \end{cases}$$

Typenformel. Structurformel.

Krystallisirt in grossen rectangulären Tafeln, die sehr leicht löslich, aber an der Luft nicht zerfliesslich sind. Leicht löslich auch in Alkohol und Aether, schmilzt bei 80° und verflüchtigt sich schon bei 100°, wie es scheint, ohne Zersetzung.

Ihre Salze, mit 1 At. einwerthiger Metalle sind meist gut krystallisirbar und zum Theil wenig löslich.

Man erhält die Valerolactinsäure durch Einwirkung von Silberoxyd und Wasser auf Brom- oder Chlorvaleriansäure bei höherer Temperatur.

Amidovalerolactinsäure
(Valalanin Amidovaleriansäure):

$$\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} N \\ \Theta_5 H_8 \Theta'' \\ \Theta \end{matrix}\right\} \Theta \quad \text{oder} \quad \Theta_4 H_8 \begin{cases} NH_2 \\ \Theta\Theta(\Theta H) \end{cases}$$

Valalanin. Weisse, glänzende Prismen, geruchlos, von bitterlich-scharfem Geschmack, beim Erhitzen sublimirend. Ziemlich leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem und schwer löslich in kochendem Weingeist, unlöslich in Aether.

Das Valalanin verbindet sich ebensowohl mit Säuren wie mit Metallen. Die salzsaure Verbindung krystallisirt in grossen durchsichtigen Tafeln, die salpetersaure als strahlig-krystallinische Masse. Auch die Kupfer- und Silberverbindung sind dargestellt.

Man erhält die Amidovalerolactinsäure durch Behandlung von Monobrom- oder Monochlorvaleriansäure mit Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre.

Ein einmal in der Bauchspeicheldrüse des Ochsen neben Leucin aufgefundener Körper scheint mit Valalanin identisch zu sein.

Aethyllactamid und Lactäthylamid sind isomer mit Valalanin.

Leucylverbindungen.

Radical Leucyl: $\Theta_6 H_{10} \Theta''$ oder $\Theta_5 H_{10} \Theta \Theta''$,

demnach als Amylencarbonyl zu betrachten. Seine nähere Constitution ist unbekannt.

Leucinsäure.

$$\left.\begin{matrix} \Theta_6 H_{10} \Theta'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} \Theta_2 \qquad\qquad \Theta_5 H_{10} \begin{cases} \Theta H \\ \Theta\Theta(\Theta H) \end{cases}$$

Typenformel. Structurformel.

Leucinsäure. Farblose Nadeln, die bei 73° C. schmelzen und schon bei etwa 100°

sublimiren. In Wasser, Alkohol und Aether ist die Leucinsäure leicht löslich. Bei längerem Erhitzen zerfällt sie in Wasser und ein krystallinisches, noch nicht weiter untersuchtes Anhydrid. Die Leucinsäure ist wie die Säuren der Reihe überhaupt zweiatomig aber einbasisch und giebt mit Basen zum Theil krystallisirbare in Wasser und Alkohol lösliche Salze.

Das Zinksalz krystallisirt in seideglänzenden Schuppen. Die Alkalisalze sind nicht krystallisirbar.

Man erhält die Leucinsäure in analoger Weise wie die Milchsäure aus Glycin, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Leucylamidosäure (Leucin): Bildung.

$$\underset{\text{Leucin}}{C_6H_{13}NO_2} + HNO_2 = \underset{\text{Leucinsäure}}{C_6H_{12}O_3} + H_2O + 2N$$

Auch bei der Behandlung einer alkalischen Auflösung von Leucin mit Chlorgas wurde sie dargestellt.

Amidoleucinsäure; Leucin: (Amidocapronsäure) $\left.\begin{array}{r} H \\ H \end{array}\right\} N \atop \left.\begin{array}{r} C_6H_{10}O'' \\ H \end{array}\right\} O$ oder $C_5H_{10}\left\{\begin{array}{l} NH_2 \\ CO(OH) \end{array}\right.$

Perlmutterglänzende, schneeweisse Blättchen und Schüppchen, welche sich fettig anfühlen, geschmack- und geruchlos sind. Unter dem Mikroskop erscheint das Leucin in feinen concentrisch gruppirten, zuweilen kugelige Massen darstellenden Nadeln. Bis auf 170° C. erhitzt, sublimirt es und giebt bei der trockenen Destillation Amylamin und Kohlensäure: Leucin.

$$\underset{\text{Leucin}}{C_6H_{13}NO_2} = CO_2 + \underset{\text{Amylamin}}{C_5H_{13}N}$$

Das Leucin ist in 27 Thln. kaltem Wasser löslich, leichter in heissem, in kochendem Weingeist ist es ebenfalls löslich, wenig in kaltem. Seine Lösungen sind ohne Einwirkung auf Pflanzenfarben.

Bei der Behandlung mit salpetriger Säure liefert es Leucinsäure (vergl. oben).

Bei der Behandlung mit starker Salzsäure in der Wärme giebt es Leucinsäure-imid (s. u.), bei der Behandlung mit Jodwasserstoff liefert es Ammoniak und Capronsäure.

Mit Kalihydrat erhitzt, liefert es unter Entwickelung von Ammoniak und Wasserstoff valeriansaures Kali, mit Bleisuperoxyd destillirt Butyraldehyd und Valeronitril, durch Oxydation mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung oxalsaures und baldriansaures Kali, während es mit Braunstein und Schwefelsäure Valeronitril giebt.

Das Leucin verbindet sich wie seine Homologen mit Säuren, mit Basen und einigen Salzen.

Die Verbindungen mit Säuren sind in Wasser löslich und krystallisirbar. die salzsaure Verbindung giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz.

Von den Verbindungen mit Metallen sind die Kupfer-, die Quecksilber- und die Bleiverbindung dargestellt. Auch sie sind krystallisirbar.

Vorkommen.

Vorkommen. Leucin findet sich im Thierorganismus sehr verbreitet als Bestandtheil der meisten parenchymatösen Drüsensäfte; namentlich wurde es in der Bauchspeicheldrüse, der Leber, der Milz, der Thymusdrüse, den Lungen, dem Gehirn und pathologisch im Harn, aber nicht im Blute und dem Muskelsafte aufgefunden.

Bildung.

Bildung. Das Leucin ist ein bei einer gewissen Periode der Zersetzung constant auftretendes Fäulnissproduct der Albuminate und Albuminoide (vgl. weiter unten); es entsteht bei der Behandlung derselben Stoffe mit kaustischen Alkalien, oder bei längerem Kochen derselben mit Schwefelsäure.

Auch auf synthetischem Wege wurde es erhalten, durch Erhitzen nämlich von Valeraldehyd-Ammoniak mit Salzsäure und Cyanwasserstoff, also analog dem Alanin nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Valeraldehyd}}{C_5H_{10}O} + \underset{\text{Blausäure}}{CNH} + H_2O = \underset{\text{Leucin}}{C_6H_{13}NO_2}$$

sowie durch Behandlung von Monobromcapronsäure mit Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre.

Darstellung.

Zur Darstellung des Leucins eignet sich besonders das Nackenband des Ochsen. Man kocht es 3 Stunden lang mit Schwefelsäure, welche mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, scheidet die Schwefelsäure durch Kalk ab, entfernt den überschüssigen Kalk durch Schwefelsäure und dampft zur Krystallisation ein. Die Reinigung des so erhaltenen rohen Leucins ist eine umständliche.

Im Thierorganismus und bei der Zersetzung der Albuminate durch Säuren wird das Leucin häufig von Tyrosin begleitet, welches wir weiter unten besprechen werden.

Leucinimid (Leucinsäurenitril): $\left.\begin{matrix} C_6H_{10}O'' \\ H \end{matrix}\right\} N.$

Leucinimid.

Diese Verbindung bildet sich bei der Behandlung der Albuminate mit kaustischen Alkalien, sowie bei der Fäulniss derselben neben Leucin und Tyrosin. Auch durch Einwirkung von starker Salzsäure auf Leucin in höherer Temperatur wird es erhalten. Feine weisse Nadeln, ohne Zersetzung sublimirbar, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren, Ammoniak und Kalilauge, löslich in kochendem Alkohol und wie es scheint, ohne Veränderung in starker Salpetersäure.

Isomere Säuren der Milchsäurereihe.

Isomere Säuren der Milchsäurereihe. — Ausser den beiden isomeren Milchsäuren sind noch drei Säuren dargestellt, welche der Butilactinsäure, Valerolactinsäure und Leucinsäure isomer sind.

Man erhält die Aether dieser Säuren, bei der Behandlung von Oxalsäure-Aethyläther mit Methyl- oder Aethyljodür, oder einem Gemenge von beiden und Zink. Aus dem so synthetisch erhaltenen Aether können die Säuren durch Barythydrat abgeschieden werden. Die Bildung derselben erfolgt einfach dadurch, dass 1 At. Sauerstoff der Oxalsäure und zwar des Carbonyls: $C\Theta$, durch zwei einwerthige Alkoholradicale substituirt wird. Demnach erhalten diese Säuren nachstehende Structurformeln:

$\begin{cases} C\Theta(\Theta H) \\ C\Theta(\Theta H) \end{cases}$	$\begin{cases} C.CH_3.CH_3(\Theta H) \\ C\Theta(\Theta H) \end{cases}$	$\begin{cases} C.CH_3.C_2H_5.(\Theta H) \\ C\Theta(\Theta H) \end{cases}$	$\begin{cases} C.C_2H_5.C_2H_5(\Theta H) \\ C\Theta(\Theta H) \end{cases}$
Oxalsäure	Dimethoxalsäure (Iso-Butilactinsäure)	Aethomethoxalsäure (Iso-Valerolactinsäure)	Diäthoxalsäure (Isoleucinsäure)

Nach diesen Formeln stehen sie zu den primären Säuren der Milchsäurereihe in einem ähnlichen Verhältniss wie die secundären fetten Säuren zu den primären (vgl. S. 244).

Bei der Einwirkung von Phosphorchlorür verwandeln sie sich unter Austritt von Wasser in Säuren der Oelsäurereihe oder isomere (vgl. S. 265, 266, 267).

Dimethoxalsäure. Dimethoxalsäure unterscheidet sich von der isomeren Butilactinsäure dadurch, dass sie fest, krystallisirbar und sehr flüchtig ist. Sie sublimirt schon bei 50°.

Aethomethoxalsäure. Aethomethoxalsäure ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether und ebenfalls sehr flüchtig, während die isomere Valerolactinsäure eine verschiedene Krystallform zu besitzen scheint, im Uebrigen aber der Aethomethoxalsäure so ähnlich ist, dass eine genauere Feststellung der Isomerie wünschenswerth erscheint.

Diäthoxalsäure. Diäthoxalsäure ist in ihren Eigenschaften, namentlich auch in Schmelzpunkt und Sublimationstemperatur der Leucinsäure ebenfalls sehr nahe stehend.

2. Oxalsäurereihe.

Allgemeine Formel:

$$C_n H_{2n-2} \Theta_4.$$

Allgemeines. Die hierher gehörigen Säuren und ihre Radicale sind bereits auf S. 276 zusammengestellt. Die letzteren können weiter aufgelöst werden in zweimal Carbonyl $(C\Theta)_2$, (Dicarbonyl) und in einen Kohlenwasserstoff, $C_n H_{2n}$, mit Ausnahme des ersten Gliedes: des Oxalyls, welches einfach als Dicarbonyl: $C_2 \Theta_2$ selbst zu betrachten ist. Da die Säuren der Reihe daher die Carboxylgruppe $C\Theta_2 H$ zweimal enthalten, so sind sie Dicarbonsäuren und daher zweiatomig und zweibasisch, sie enthalten zwei durch Metalle gleich leicht vertretbare Wasserstoffatome, sie geben daher zwei Reihen von Salzen: neutrale und saure

Digitized by Google

und zwei zusammengesetzte Aetherarten: neutrale Aether und Aethersäuren.

Genauer studirt von diesen Säuren sind Oxalsäure, Bernsteinsäure und Brenzweinsäure.

Bildungsweisen.

Die Bildungsweisen der Säuren der Oxalsäurereihe sind mehrfache.

1) Vor allem erscheinen sie theoretisch als den zweiatomigen Alkoholen der Formel $\Theta_n H_{2n} \Theta_2$ zugehörige Säuren, welche aus diesen durch Austritt von 4 H und Eintritt von 2 Θ bei der Behandlung mit oxydirenden Agentien sich bilden sollten. Es sind aber nur wenige auf diese Weise erhalten.

2) Eine weit allgemeinere Bildungsweise dieser Säuren ist die Oxydation der fetten Säuren, der Oelsäure, der Neutralfette und anderer kohlenstoffreicher organischer Verbindungen durch Salpetersäure.

3) Auch durch vorsichtig geleitete Oxydation der Kohlenwasserstoffe $\Theta_n H_{2n}$ mittelst übermangansauren Kaliums werden neben fetten Säuren mehrere Säuren der Oxalsäurereihe gebildet.

4) Man erhält diese Säuren weiterhin bei der Behandlung der Cyanüre der zweiatomigen Alkoholradicale $\Theta_n H_{2n}''$ mit Alkalien; so erhält man bei der Behandlung von Aethylencyanür mit Alkalien Bernsteinsäure:

$$\left.\begin{matrix} \Theta_2 H_4'' \\ (\Theta N')_2 \end{matrix}\right\} + 4 H_2\Theta = \left\{\begin{matrix} \Theta\Theta(\Theta H) \\ \Theta_2 H_4 \\ \Theta\Theta(\Theta H) \end{matrix}\right. + 2 NH_3$$

Aethylencyanür Bernsteinsäure

Es geht demnach bei diesem Processe das Cyan, ΘN, in Carboxyl, $\Theta\Theta_2 H$, unter Austritt des Stickstoffs als Ammoniak über.

5) Auch aus Verbindungen, welche nur einmal Cyan, aber bereits einmal Carboxyl enthalten, können Säuren dieser Reihe dargestellt werden. Behandelt man Monochloressigsäure mit Cyankalium, so erhält man Monocyanessigsäure, diese mit Alkalien gekocht liefert Malonsäure:

$$\left\{\begin{matrix} \Theta H_2(\Theta N) \\ \Theta\Theta(\Theta H) \end{matrix}\right. + 2 H_2\Theta = \left\{\begin{matrix} \Theta\Theta(\Theta H) \\ \Theta H_2 \\ \Theta\Theta(\Theta H) \end{matrix}\right. + NH_3$$

Cyanessigsäure Malonsäure

6) Endlich können einige dieser Säuren durch Oxydation der Säuren der Milchsäurereihe erhalten werden. So liefert Glycolsäure Oxalsäure, Milchsäure bei vorsichtiger Oxydation Malonsäure.

Die Säuren der Oxalsäurereihe können in fette Säuren, sowie in Säuren der Oel- und Milchsäurereihe verwandelt werden.

Von der Oxalsäurereihe aus kann man durch verschiedene Reactionen in die Reihe der fetten Säuren, in die Oelsäurereihe und in die Milchsäurereihe gelangen.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat verwandelt sich z. B. Bernsteinsäure in Propionsäure, Oxalsäure in Ameisensäure; es findet dabei Abspaltung von Kohlensäure statt:

Digitized by Google

$$C_4H_6O_4 - CO_2 = C_3H_6O_2$$
Bernsteinsäure Propionsäure

Säuren der Milchsäurereihe erhält man (vgl. oben S. 337) bei der Behandlung von Oxalsäureäther mit den Jodüren des Methyls, Aethyls und Zink und die so erhaltenen Säuren gehen bei der Behandlung mit Phosphorchlorür in Säuren der Oelsäurereihe über.

Oxalylverbindungen.

Radical Oxalyl (Dicarbonyl): C_2O_2'' oder $\begin{cases} CO \\ CO \end{cases}$.

Von diesem Radical kennt man zahlreiche, zum Theil theoretisch wie praktisch wichtige Verbindungen.

Oxalsäure.

Syn.: Kleesäure, Sauerkleesäure.

$$\left.\begin{matrix} C_2O_2'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 \qquad \begin{cases} CO(OH) \\ CO(OH) \end{cases}$$

Typenformel. Structurformel.

Die Oxalsäure stellt farblose, durchsichtige, schiefe rhombische Säulen dar, welche geruchlos sind, stark sauer schmecken und an der Luft, indem sie 2 Mol. Krystallwasser verlieren, zu einem weissen Pulver zerfallen. Die krystallisirte Säure hat demnach die Formel: $C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Oxalsäure.

Die Oxalsäure löst sich in 9 Thln. kalten Wassers, leichter in kochendem und ist auch in Alkohol löslich. Wird sie vorsichtig auf 150° bis 160° C. erhitzt, so schmilzt sie und sublimirt zum Theil unzersetzt, findet aber das Erhitzen rasch statt, so zersetzt sie sich bereits bei 120° bis 130° C. sehr lebhaft in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser, während gleichzeitig auch Ameisensäure gebildet wird. Diese Zersetzungen erklären folgende Formelgleichungen:

$$C_2H_2O_4 = CO_2 + CH_2O_2$$
Oxalsäure Kohlensäure Ameisensäure

$$CH_2O_2 = CO + H_2O$$
Ameisensäure Kohlenoxyd Wasser

Es sind demnach zwei in einander übergehende Zersetzungsphasen. Wichtigere Zersetzungen.

Dieselbe Zersetzung erfährt sie durch das Sonnenlicht in Lösung und bei Gegenwart von Uranoxydsalzen.

Oxydirende Stoffe, wie Braunstein, Bleisuperoxyd, Salpetersäure, Chromsäure verwandeln die Oxalsäure in Kohlensäure.

Concentrirte Schwefelsäure zerlegt sie beim Erwärmen in gleiche Volumina Kohlensäure, Kohlenoxydgas und in Wasser:

Digitized by Google

$$C_2H_2O_4 = CO_2 + CO + H_2O$$
Oxalsäure

Phosphorchlorid giebt mit Oxalsäure erwärmt, neben Kohlensäure, Kohlenoxyd und Salzsäure Phosphoroxychlorid:

$$C_2H_2O_4 + PCl_5 = CO_2 + CO + 2HCl + PCl_3O$$

Praktische Anwendungen davon. Darstellung des Kohlenoxydgases, des Phosphoroxychlorids und Braunsteinprobe.

Wir erwähnen diese Zersetzungen deshalb ausführlicher, weil sie praktisches Interesse darbieten.

Auf die Eigenschaft der Oxalsäure, beim Erhitzen mit Schwefelsäure in Kohlenoxyd und Kohlensäure zu zerfallen, gründet sich nämlich eine Methode der Darstellung des Kohlenoxydgases, vgl. Bd. I, 3. Aufl. S. 335.

Das Verhalten der Oxalsäure gegen oxydirende Agentien benutzt man zur Werthbestimmung des Braunsteins oder Mangansuperoxyds. Der Sauerstoff des letzteren bildet mit der Oxalsäure Kohlensäure, nach der Formelgleichung: $C_2H_2O_4 + MnO_2 = 2CO_2 + MnO + H_2O$, mit Worten: für je 1 Mol. Braunstein werden 2 Mol. Kohlensäure entwickelt, oder in Zahlen ausgedrükt: 88 Gewichtstheile Kohlensäure entsprechen 87 Theilen Braunstein. Kennt man daher das Gewicht der aus einem Gemenge von Braunstein, neutralem oxalsaurem Kali und Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur entwickelten Kohlensäure, so kann man daraus den Procentgehalt eines käuflichen Braunsteins an reinem Superoxyd leicht berechnen.

Wasserstoff *in statu nascendi* verwandelt sie in Glycolsäure: $C_2H_2O_4 + 2H = H_2O + C_2H_4O_3$.

Die Oxalsäure ist giftig.

Die Oxalsäure ist ein sehr heftiges Gift, ein Umstand, der leicht praktische Bedeutung erhalten kann, weil sie in der Technik mehrfach angewandt wird, so namentlich als *Enlevage* in der Kattundruckerei und zum Bleichen des Strohs; auch in der analytischen Chemie findet sie zur Nachweisung des Kalks Anwendung.

Die Oxalsäure ist eine der stärksten Säuren unter den organischen, sie röthet Lackmus stärker als andere Pflanzensäuren, und treibt die Kohlensäure und viele andere Säuren aus ihren Salzen aus. Ihre Salze sind in mehrfacher Beziehung wichtig. Wir werden sie weiter unten ausführlicher besprechen.

Vorkommen. Die Oxalsäure ist eine der in der Natur verbreitetsten Säuren.

Vorkommen. Die Oxalsäure ist ein in der Natur und besonders im Pflanzenreiche ausserordentlich verbreiteter Körper. Zwar findet sie sich nur selten frei (in *Boletus sulfureus*), aber desto häufiger in Gestalt oxalsaurer Salze, als Kalisalz in Oxalis- und Rumexarten, als Natronsalz in Salicornia- und Salsolaarten, ganz besonders häufig aber als oxalsaurer Kalk theils gelöst, theils in den Zellen in Krystallen abgeschieden. In Krystallen findet sich letzteres Salz besonders reichlich in der Rhabarberwurzel (*Rheum*) und in vielen Flechten.

Im Thierreich findet sich die Oxalsäure immer nur an Kalk gebunden, meist jedoch in verhältnissmässig geringer Menge. Man hat oxalsauren Kalk gefunden: im Harn, und zwar im normalen und pathologischen, vorzugsweise nach dem Genusse vegetabilischer Nahrungsmittel, nach dem Genusse von Sauerampfer, moussirender Weine und kohlensäurereicher Biere, so wie nach dem innerlichen Gebrauche dop-

Digitized by Google

pelt-kohlensaurer Alkalien; ferner in Harnsedimenten, in Blasensteinen (eine eigene Classe derselben: die sogenannten Maulbeersteine bildend), in den Excrementen der Raupen und den Gallengängen dieser Thiere, im Schleim der Gallenblase, endlich auf der Schleimhaut des schwangeren Uterus.

Auch im Mineralreiche ist der oxalsaure Kalk nachgewiesen und zwar mit Kalkspathkrystallen, auch als Kruste auf einem Stück einer Marmorsäule vom Parthenon. Dieser Ueberzug, als Mineral Thierschit genannt, scheint von Flechten herzustammen, die auf dem Kalkstein vegetirten.

Bildung und Darstellung.

Bildung und Darstellung. Alle Bildungsweisen der Oxalsäure anzuführen, würde ebenso viel heissen, als eine Geschichte der chemischen Zersetzungen organischer Stoffe durch energische Oxydationsmittel geben; es wird daher genügen, darauf hinzuweisen, dass sich die Oxalsäure bei der Einwirkung der kochenden Salpetersäure und des schmelzenden Kalihydrats auf die meisten organischen Verbindungen bildet.

Kann durch Reduction der Kohlensäure erhalten werden.

Von hohem physiologischen Interesse ist ihre Bildung direct aus Kohlensäure durch Reduction derselben mittelst Natriummetalls. Leitet man über geschmolzenes Natrium, oder noch besser über Kaliumamalgam einen raschen Strom von Kohlensäure, so findet eine heftige Reaction statt und die Masse enthält nun oxalsaures Natron. Es gelingt also die Kohlensäure, ein so wichtiges Nahrungsmittel der Pflanzen, direct in eine eminent organische, im pflanzlichen Organismus so sehr verbreitete Säure überzuführen. Der Vorgang erscheint als Reduction, indem 2 Mol. Kohlensäureanhydrid, $\text{Є}_2\Theta_4$, durch Austritt von Θ in wasserfreie Oxalsäure, $\text{Є}_2 H_2 \Theta_4 - H_2\Theta = \text{Є}_2\Theta_3$, übergehen.

Beste Art ihrer Darstellung.

Früher hat man die Oxalsäure aus dem im Sauerklee, *Oxalis acetosella*, in reichlicher Menge vorkommenden Sauerkleesalz dargestellt, gegenwärtig aber gewinnt man sie aus Zucker, durch Behandlung desselben mit Salpetersäure. Man kocht längere Zeit, dampft hierauf zur Krystallisation ab und reinigt die noch etwas Salpetersäure enthaltende auskrystallisirte Oxalsäure durch Umkrystallisiren aus Wasser.

Oxalsaure Salze.

Oxalsaure Salze. Die Oxalsäure bildet drei Reihen von Salzen: neutrale, saure und übersaure.

Die allgemeinen Formeln dieser Salze sind:

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\Theta_2''\\ M_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 \qquad \left.\begin{matrix}\text{Є}_2\Theta_2''\\ H.M\end{matrix}\right\}\Theta_2 \qquad \left.\begin{matrix}\text{Є}_2\Theta_2''\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 \;\; \left.\begin{matrix}\text{Є}_2\Theta_2''\\ H.M\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

neutrale Salze — saure Salze — übersaure Salze

Letztere sind, wie man sieht, zu betrachten als Verbindungen von einfach sauren Salzen mit Oxalsäure.

Mit Ausnahme der Salze der Alkalien sind die meisten oxalsauren

Allgemeines Verhalten derselben.

Salze schwer löslich oder unlöslich in Wasser, in Weingeist aber sind alle oxalsauren Salze unlöslich, oder schwerlöslich. Beim Glühen werden sie sämmtlich zersetzt, indem die Säure in Kohlensäure und Kohlenoxyd zerfällt. Erstere bleibt entweder bei der Base, oder auch sie geht fort und es bleibt ein Metalloxyd, oder endlich, es bleibt regulinisches Metall zurück und es entwickelt sich nur Kohlensäure. Auf letzterem Verhalten beruht die Reduction des Nickels und Kobalts aus den oxalsauren Salzen.

Wir erwähnen hier nur die interessanteren oxalsauren Salze:

Neutrales oxalsaures Kali.

Neutrales oxalsaures Kali: $\left.\begin{matrix}Ɛ_2Ɵ_2''\\K_2\end{matrix}\right\}Ɵ_2 + H_2Ɵ$. In Wasser leicht lösliche, monoklinoëdrische, farblose Krystalle, bei 160° C. ihr Krystallwasser verlierend.

Saures oxalsaures Kali kommt als Kleesalz in den Handel.

Saures oxalsaures Kali: $\left.\begin{matrix}Ɛ_2Ɵ_2''\\H.K\end{matrix}\right\}Ɵ_2 + H_2Ɵ$. In kaltem Wasser schwer lösliche, rhombische Krystalle. Dieses Salz ist im Safte vieler Oxalis- und Rumexarten enthalten und kann daraus durch einfaches Verdunsten gewonnen werden. Es wird unter dem Namen Kleesalz in den Handel gebracht, welches mehrfache technische Anwendung findet. Zuweilen besteht das käufliche Kleesalz aber auch aus übersaurem Salz, oder letzteres ist wenigstens beigemengt.

Uebersaures oxalsaures Kali.

Uebersaures oxalsaures Kali: $\left.\begin{matrix}Ɛ_2Ɵ_2''\\H_2\\Ɛ_2Ɵ_2''\\H.K\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Ɵ_2\\ \\Ɵ\end{matrix} + 2\,H_2Ɵ$. Dieses dem Kleesalz häufig beigemengte oder dafür substituirte Salz von stark saurem Geschmack ist in Wasser noch schwerer löslich, wie das einfach saure; es bildet triklinoëdrische Krystalle, welche bei 128° C. ihr Krystallwasser verlieren.

Neutrales oxalsaures Ammoniak findet als Reagens in der analytischen Chemie Anwendung.

Neutrales oxalsaures Ammoniak: $\left.\begin{matrix}Ɛ_2Ɵ_2''\\(NH_4)_2\end{matrix}\right\}Ɵ_2$. Farblose, glänzende, rhombische Krystalle, beim Erwärmen verwitternd und beim Erhitzen sich in Oxamid verwandelnd. Ist in Wasser leicht löslich und dient zur Nachweisung des Kalks, sowie zur Gewichtsbestimmung desselben in der analytischen Chemie.

Saures oxalsaures Ammoniak.

Saures oxalsaures Ammoniak: $\left.\begin{matrix}Ɛ_2Ɵ_2''\\H.NH_4\end{matrix}\right\}Ɵ_2 + H_2Ɵ$. Gleicht dem vorigen, ist aber schwerer löslich in Wasser. Beim Erhitzen liefert es Oxamid und Oxaminsäure.

Oxalsaurer Kalk ist in der Natur sehr verbreitet.

Oxalsaurer Kalk: $\left.\begin{matrix}Ɛ_2Ɵ_2''\\Ɛa''\end{matrix}\right\}Ɵ_2 + 2\,H_2Ɵ$. Dieses Salz, welches, wie bereits oben erwähnt wurde, in der Natur sehr häufig vorkommt, zum Theil in den Pflanzenzellen krystallisirt, wie bei Rheum- und Flechtenarten, ausserdem auch im Harn und anderen thierischen Flüssigkeiten und eine eigene Classe von Blasensteinen bildet: die sogenannten Maulbeersteine, ist durch Vermischen der Lösungen von Chlorcalcium und oxalsauren Alkalien dargestellt, ein weisses krystallinisches Pulver. So wie es in Harnsedimenten, in den Pflanzen u. s. w. vorkommt, stellt es mikroskopische, zierliche, glänzende, das Licht stark brechende Quadratoctaëder dar, die mit Briefcouverten Aehnlichkeit zeigen und für dieses Salz ganz charakteristisch sind. In Wasser, kaltem wie warmem, in Essigsäure und Salmiak ist der oxalsaure Kalk ganz unlöslich, in Mineralsäuren löst er sich aber auf. Beim Glühen verwandelt er sich ohne Schwärzung in kohlensauren Kalk.

Oxalsaurer Baryt und Strontian sind in Wasser ebenfalls sehr wenig lösliche Salze, oxalsaure Magnesia löst sich in Ammoniaksalzen sehr leicht. Die oxalsauren Salze der Oxyde der schweren Metalle sind in Wasser meist unlöslich. Manche davon sind geneigt, mit anderen oxalsauren Salzen Doppelsalze zu bilden. Das oxalsaure Silberoxyd rasch erhitzt, explodirt mit Heftigkeit. Oxalsaures Silberoxyd explodirt beim raschen Erhitzen.

Aether und Aethersäuren der Oxalsäure.

Oxalsäure-Methyläther: $\left.\begin{matrix}\Theta_2\Theta_2''\\(\Theta H_3')_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$. Grosse, bei 51° C. schmelzende, rhombische Tafeln von aromatischem Geruch, die bei 163° C. sieden. In Wasser, Alkohol und Methylalkohol löslich, zersetzt sich aber in der wässerigen Lösung sehr leicht, besonders beim Kochen. Durch kochendes Wasser und durch Alkalien wird der oxalsaure Methyläther sehr leicht in Oxalsäure und Methylalkohol zerlegt; es beruht hierauf eine Methode der Darstellung reinen Methylalkohols. Oxalsäure-Methyläther.

Man erhält den Oxalsäure-Methyläther durch Destillation gleicher Theile Oxalsäure, Holzgeist und Schwefelsäure.

Methyloxalsäure: $\left.\begin{matrix}\Theta_2\Theta_2''\\H.\Theta H_3'\end{matrix}\right\}\Theta_2$; im freien Zustande wenig bekannt. Das Barytsalz krystallisirt in Tafeln. Ist in der Mutterlauge von der Bereitung des Oxalsäuremethyläthers enthalten. Methyloxalsäure.

Oxalsäure-Aethyläther: $\left.\begin{matrix}\Theta_2\Theta_2''\\(\Theta_2H_5')_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$. Oelartige Flüssigkeit von aromatischem Geruch, bei 185° C. siedend. Löst sich in Alkohol und Aether leicht, in Wasser, worin er untersinkt, nicht, zerfällt mit Wasser allmählich in Alkohol und Oxalsäure. Specif. Gew. 1,093 bei 8° C. Oxalsäureäthyläther.

Wird durch Destillation von saurem oxalsaurem Kali mit Alkohol und Schwefelsäure dargestellt.

Aethyloxalsäure: $\left.\begin{matrix}\Theta_2\Theta_2''\\H.C_2H_5'\end{matrix}\right\}\Theta_2$. Farblose Flüssigkeit, welche sich beim Concentriren der Lösung zersetzt. Das Kalisalz bildet in Wasser leicht lösliche Krystallschuppen. Dasselbe bildet sich beim Vermischen weingeistiger Lösungen von Oxalsäure-Aethyläther und einer zur vollständigen Zersetzung unzureichenden Menge von Kali. Aethyloxalsäure.

Oxalsäure-Amyläther: $\left.\begin{matrix}\Theta_2\Theta_2''\\(\Theta_5H_{11}')_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$. Nach Wanzen riechendes Oel, bei 265° C. siedend. Von Wasser und Alkalien zersetzt. Wird durch Destillation der folgenden Verbindung gewonnen. Oxalsäure-Amyläther.

Amyloxalsäure: $\left.\begin{matrix}\Theta_2\Theta_2''\\H.\Theta_5H_{11}'\end{matrix}\right\}\Theta_2$. Der obigen ähnliche ölige Flüssigkeit, zersetzt sich bei der Destillation in Wasser, Kohlenoxyd, Kohlensäure und Oxalsäureamyläther. Durch Kochen von Amylalkohol mit überschüssiger Oxalsäure dargestellt. Amyloxalsäure.

Glyoxalsäure:
(Halbaldehyd der Oxalsäure): $\begin{cases} CO H \\ CO(OH) \end{cases}$.

Glyoxalsäure.

Auf den Zusammenhang dieser Verbindung mit der Oxalsäure einerseits und dem Glyoxal und der Glycolsäure andererseits wurde bereits S. 275 hingewiesen. Die Glyoxalsäure verhält sich zur Oxalsäure, wie die schweflige Säure zur Schwefelsäure, zur Glycolsäure wie der Aldehyd zum Alkohol.

Die Glyoxalsäure ist ein zäher, durchsichtiger, schwach gelblich gefärbter Syrup, der in Wasser leicht löslich ist und damit eine saure Flüssigkeit giebt, welche die kohlensauren Salze zersetzt und die Basen vollkommen sättigt. Silberoxyd in selbe eingetragen, wird theilweise aufgelöst, theilweise reducirt. Sie verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen unzersetzt und auch bei stärkerem Erwärmen für sich (unzersetzt?) unter Hinterlassung eines geringen schwarzen Rückstandes. Durch Wasserstoff *in statu nascendi* wird sie in Glycolsäure zurückverwandelt:

$$\underset{\text{Glyoxalsäure}}{C_2H_2O_3} + 2H = \underset{\text{Glycolsäure}}{C_2H_4O_3}$$

Mit Basen giebt die Glyoxalsäure die glyoxalsauren Salze. Dieselben sind zum Theil krystallisirbar, enthalten 1 At. Metall und verbinden sich ähnlich den Aldehyden mit sauren schwefligsauren Salzen zu leicht krystallisirbaren Doppelverbindungen; auch mit Ammoniak vereinigen sie sich leicht zu Doppelsalzen.

Das Kalksalz bildet harte prismatische Krystalle, die erst bei 180° C. sich zersetzen. Ist in Wasser schwer löslich und verbrennt beim Erhitzen mit dem Geruch des gebrannten Zuckers. Wird glyoxalsaurer Kalk mit überschüssigem Kalkwasser gekocht, so verwandelt er sich in oxalsauren und glycolsauren Kalk:

$$\underset{\text{Glyoxalsäure}}{2(C_2H_2O_3)} + H_2O = \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2O_4} + \underset{\text{Glycolsäure}}{C_2H_4O_3}$$

Die Glyoxalsäure wird bei der Oxydation des Alkohols durch rothe rauchende Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur, neben mehreren anderen Producten erhalten. Durch oxydirende Agentien geht sie leicht in Oxalsäure über.

Glyoxal:
(Aldehyd der Oxalsäure): $\begin{cases} COH \\ COH \end{cases}$.

Glyoxal verhält sich im Allgemeinen wie ein Aldehyd.

Dieser Körper wird neben der Glyoxalsäure bei der vorsichtig geleiteten Oxydation des Weingeistes durch Salpetersäure erhalten. Im reinen Zustande ist er eine feste amorphe, durchsichtige und schwach gelblich gefärbte Masse, die an feuchter Luft zerfliesslich ist und sich in Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löst.

Das Glyoxal zeigt mehrere den Aldehyden zukommende Eigenschaften. Es reducirt aus salpetersaurer Silberoxyd-Ammoniak-Lösung das Silber in Gestalt eines schönen Silberspiegels und verbindet sich mit zweifach-schwefligsauren Alkalien zu krystallisirenden Doppelverbindun-

Digitized by Google

gen. Auch mit saurem schwefligsauren Baryt vereinigt es sich zu einer Verbindung, die durch Schwefelsäure zerlegt das reine Glyoxal liefert. Kaustische Alkalien verwandeln es in Glycolsäure:

$$\underset{\text{Glyoxal}}{C_2H_2\Theta_2} + H_2\Theta = \underset{\text{Glycolsäure}}{C_2H_4\Theta_3}$$

verdünnte Salpetersäure in Glyoxalsäure:

$$\underset{\text{Glyoxal}}{C_2H_2\Theta_2} + \Theta = \underset{\text{Glyoxalsäure}}{C_2H_2\Theta_3}$$

ein Ueberschuss von Salpetersäure führt es aber sogleich in Oxalsäure über.

Zusammenstellung der Beziehungen des Aethylenalkohols zu Glycolsäure, Glyoxalsäure, Glyoxal und Oxalsäure.

Die Beziehungen des Aethylenalkohols zur Glycolsäure, Glyoxalsäure, dem Glyoxal und der Oxalsäure gestalten sich demnach wie folgt:

$$\underset{\text{Aethylenalkohol}}{C_2H_6\Theta_2} + 2\,\Theta = \underset{\text{Glycolsäure}}{C_2H_4\Theta_3} + H_2\Theta$$

$$\underset{\text{Glycolsäure}}{C_2H_4\Theta_3} - H_2\Theta = \underset{\text{Glyoxal}}{C_2H_2\Theta_2}$$

$$\underset{\text{Glyoxal}}{C_2H_2\Theta_2} + \Theta = \underset{\text{Glyoxalsäure}}{C_2H_2\Theta_3}$$

$$\underset{\text{Glyoxalsäure}}{C_2H_2\Theta_3} + \Theta = \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2\Theta_4}$$

Die Glycolsäure bildet sich demnach aus dem Aethylenalkohol, indem derselbe 2 At. H verliert und 1 At. Θ aufnimmt. Die Glycolsäure aber geht unter Verlust von 1 Mol. Wasser in Glyoxal über. Dieses wird durch Aufnahme von 1 At. Θ zu Glyoxalsäure, diese letztere durch Aufnahme von einem weiteren Atom Θ zu Oxalsäure.

Das Glyoxal steht daher zur Oxalsäure einer- und zum Aethylenalkohol anderseits allerdings in derselben Beziehung, wie ein Aldehyd. Denn

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6\Theta} - 2\,H = \underset{\text{Aldehyd}}{C_2H_4\Theta}; \quad \underset{\text{Aethylenalkohol}}{C_2H_6\Theta_2} - 4\,H = \underset{\text{Glyoxal}}{C_2H_2\Theta_2}$$

$$\underset{\text{Aldehyd}}{C_2H_4\Theta} + \Theta = \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4\Theta_2}; \quad \underset{\text{Glyoxal}}{C_2H_2\Theta_2} + 2\,\Theta = \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2\Theta_4}$$

während Glycol- und Glyoxalsäure intermediäre, durch die mehratomige Natur der Radicale gewissermaassen bedingte und daher bei den einatomigen Alkoholen fehlende Zwischenglieder sind.

Verhalten zu Ammoniak.

Durch die Einwirkung des Ammoniaks auf Glyoxal bilden sich zwei organische Basen: das Glycosin: $C_6H_6N_4$ und das Glyoxalin: $C_3H_4N_2$, sonach beide sauerstofffrei. Ihre Constitution ist noch nicht genügend erforscht.

Ammoniakderivate der Oxalsäure.

Oxamid: $\left.\begin{matrix}C_2\Theta_2{}''\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$ oder $\left\{\begin{matrix}C\Theta NH_2\\ C\Theta NH_2\end{matrix}\right.$.

Oxamid.

Weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, unlöslich in kaltem Wasser und in Alkohol, in heissem Wasser wenngleich schwierig löslich.

Digitized by Google

Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es unzersetzt. Säuren und Alkalien zerlegen es in Ammoniak und Oxalsäure. Beim raschen Erhitzen wird es unter Bildung von Kohlenoxyd, Kohlensäure, Ammoniak, Cyanwasserstoff und Carbamid (Harnstoff) zersetzt.

Bildungsweisen desselben.

Das Oxamid bildet sich bei vorsichtigem Erhitzen des neutralen oxalsauren Ammoniums:

$$\begin{array}{rl} \Theta_2 H_8 N_2 \Theta_4 & = \text{oxalsaures Ammonium} \\ - \quad H_4 \quad \Theta_2 & = 2 \text{ Mol. Wasser} \\ \hline \Theta_2 H_4 N_2 \Theta_2 & = \text{Oxamid} \end{array}$$

bei Zersetzung des Oxalsäure-Aethyläthers durch Ammoniak und auf mehrfach andere Weise: so wenn man mit Cyangas gesättigtes Wasser mit etwas Aldehyd vermischt, ohne dass dabei der Aldehyd eine Veränderung erleidet: $\Theta_2 N_2 + 2 H\Theta = \Theta_2 H_4 N_2 \Theta_2$; so wie bei allmählicher Einwirkung der wässerigen Lösungen von Cyanwasserstoff und Wasserstoffsuperoxyd:

$$H_2\Theta_2 + 2\,\Theta NH = \Theta_2 H_4 N_2 \Theta_2$$

Auch bei dem Erhitzen eines Gemenges von Mangansuperoxyd, Cyankalium und etwas Schwefelsäure wird Oxamid gebildet.

Secundäre Oxamide.

Behandelt man Oxalsäure-Aethyläther statt mit Ammoniak mit Methyl-, Aethyl- oder Amylamin, so erhält man die secundären Amide:

$$\left.\begin{array}{c}\Theta_2\Theta_2'' \\ (\Theta H_3')_2 \\ H_2\end{array}\right\} N_2 \qquad \left.\begin{array}{c}\Theta_2\Theta_2'' \\ (\Theta_2 H_5')_2 \\ H_2\end{array}\right\} N_2 \qquad \left.\begin{array}{c}\Theta_2\Theta_2'' \\ (\Theta_5 H_{11}')_2 \\ H_2\end{array}\right\} N_2$$

Dimethyloxamid — Diäthyloxamid — Diamyloxamid

Oxaminsäure: $\left\{\begin{array}{l}\Theta\Theta NH_2 \\ \Theta\Theta(\Theta H)\end{array}\right.$.

Oxaminsäure.

Weisses krystallinisches Pulver von saurem und dann adstringirendem Geschmack, in kaltem Wasser schwer löslich, beim Kochen mit Wasser sich in saures oxalsaures Ammoniak verwandelnd. Beim Erhitzen über 173° C. zersetzt sie sich in Wasser, Oxamid und Ameisensäure.

Beim Kochen mit ätzenden Alkalien wird sie unter Ammoniakentwickelung in Oxalsäure verwandelt.

Da die Oxaminsäure noch eine Carboxylgruppe enthält, verhält sie sich als wahre Säure und liefert Salze und zusammengesetzte Aether.

Man erhält die Oxaminsäure durch Erhitzen des sauren oxalsauren Ammoniaks, bis es anfängt, kohlensaures Ammoniak auszugeben. Man löst in Wasser auf und erhält beim Verdunsten die Oxaminsäure. Besser noch durch Kochen von Oxamid mit ammoniakhaltigem Wasser, wobei das Ammoniak keine Veränderung erleidet und das Oxamid einfach durch Wasseraufnahme in oxaminsaures Ammonium übergeht: $\Theta_2 H_4 N_2 \Theta_2 + H_2\Theta = \Theta_2 H_2 (NH_4) N \Theta_3$. Durch Zerlegung des Ammoniaksalzes erhält man die freie Oxaminsäure.

Desoxalsäure.

Desoxalsäure: $\Theta_5 H_6 \Theta_8$. Diese Säure bildet sich bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxalsäureäthyläther, wobei der letztere in den Aether der neuen Säure: $\Theta_5 H_3 (\Theta_2 H_5)_3 \Theta_8$ übergeht. Dieser stellt wohlausgebildete, in Wasser, Weingeist und Aether lösliche Krystalle dar

Digitized by Google

und verwandelt sich beim Kochen mit Kali in desoxalsaures Kali, aus welchem die Säure auf mehrfache Weise isolirt werden kann.

Die Desoxalsäure stellt an feuchter Luft zerfliessliche, stark sauer schmeckende Krystalle dar, die in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich sind. In der Wärme zerfällt sie in Traubensäure und Kohlensäure:

$$\underset{\text{Desoxalsäure}}{C_5H_6H_8} = \underset{\text{Traubensäure}}{C_4H_6O_6} + CO_2$$

Auch beim Kochen mit Wasser erfolgt diese Umsetzung.

Die Desoxalsäure ist dreibasisch und bildet mit 2 u. 3 At. Metall krystallisirbare Salze.

Ihre Constitution so wie ihre Bildung sind noch nicht genügend aufgeklärt.

Malonylverbindungen.

Radical Malonyl: $C_3H_2O_2''$ oder $CH_2 . CO\,CO$.

Von diesem Radical ist vorläufig nur eine Verbindung bekannt, die

Malonsäure.

$$\left.\begin{matrix} C_3H_2O_2'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 \qquad \left\{\begin{matrix} CO(OH) \\ CH_2 \\ CO(OH) \end{matrix}\right.$$

Typenformel. Structurformel.

Grosse, rhomboëdrische Krystalle von blätteriger Structur. Schmeckt stark sauer und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Schmilzt bei 140° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur unter Bildung von Essigsäure und Kohlensäure: Malonsäure.

$$\underset{\text{Malonsäure}}{C_3H_4O_4} = \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2}$$

Die Lösung der Säure reducirt Quecksilberoxydul- und Goldsalze beim Erwärmen und bildet zwei Reihen von Salzen: neutrale und saure. Die sauren Salze sind meist gut krystallisirbar, aber mit Ausnahme der Salze der Alkalien ziemlich schwer löslich.

Die Säure bildet sich bei der Oxydation der Aepfelsäure durch saures chromsaures Kali neben anderen Producten, ferner beim Kochen von Barbitursäure mit Kalilauge (vgl. Harnsäure). Theoretisch sehr interessant und zugleich für ihre Darstellung am geeignetsten ist ihre Bildung aus Cyanessigsäure, auf welche wir bereits S. 339 aufmerksam gemacht haben. Bildungsweisen.

Man erhitzt Monochloressigsäureäther mit Cyankalium, wobei unter Abscheidung von Chlorkalium Cyanessigsäureäther gebildet wird, der durch Be-

handlung mit Kali cyanessigsaures Kalium liefert. Dieses aber mit Kalilauge gekocht, giebt malonsaures Kalium und Ammoniak:

$$\left\{\begin{matrix} CH_2CN \\ C\Theta(\Theta K) \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}\Theta = \left\{\begin{matrix} C\Theta(\Theta K) \\ CH_2 \\ C\Theta(\Theta K) \end{matrix}\right. + NH_3$$

Cyanessigsaures Kali — Malonsaures Kalium

Wenn kein Ammoniak mehr entweicht, neutralisirt man mit Essigsäure, fällt durch Bleizucker malonsaures Blei und zerlegt dieses durch Schwefelwasserstoff.

Amidomalonsäure: $\left.\begin{matrix} C_3H(NH_2)\Theta_2{}'' \\ H_2 \end{matrix}\right\}\Theta_2$ oder $\left\{\begin{matrix} C\Theta(\Theta H) \\ CH_2 \\ C\Theta\Theta NH_2 \end{matrix}\right.$.

Amido-malonsäure.

Diese Säure erhält man auf einem Umwege aus der unten zu erwähnenden Violursäure, welche als Malonylharnstoff (Barbitursäure) betrachtet werden kann, in welcher 1 At. H durch $N\Theta$ ersetzt ist. Diese Säure zerfällt beim Erhitzen mit Kalilauge in Nitrosomalonsäure und Harnstoff:

$$C_4H_3(N\Theta)N_2\Theta_3 + 2H_2\Theta = CH_4N_2\Theta + C_3H_3(N\Theta)\Theta_4$$

Violursäure — Harnstoff — Nitrosomalonsäure

Mit Natriumamalgam verwandelt sich aber die Nitrosomalonsäure in Amidomalonsäure nach der Gleichung:

$$C_3H_3(N\Theta)\Theta_4 + 4H = C_3H_3(NH_2)\Theta_4 + H_2\Theta$$

Nitrosomalonsäure — Amidomalonsäure

Die Amidomalonsäure krystallisirt in feinen Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind, in Alkohol dagegen wenig, angenehm sauer schmecken, beim Erhitzen unter Entwickelung von Kohlensäure schmelzen und sich zersetzen. Auch beim Erwärmen der wässerigen Lösung findet Kohlensäureentwickelung statt; in beiden Fällen bildet sich unter Abspaltung von Kohlensäure Glycin nach der Gleichung:

$$C_3H_3(NH_2)\Theta_4 = C_2H_5N\Theta_2 + C\Theta_2$$

Amidomalonsäure — Glycin

Behandelt man die wässerige Lösung der Amidomalonsäure mit Jodkalium und Jod in der Wärme, so geht sie in Mesoxalsäure (vgl. weiter unten) über unter gleichzeitiger Bildung von Jodwasserstoff und Jodammonium:

$$C_3H_3(NH_2)\Theta_4 + H_2\Theta + 2J = C_3H_2\Theta_5 + HJ + NH_4J$$

Amidomalonsäure — Mesoxalsäure

Die Amidomalonsäure ist einbasisch und liefert krystallisirbare Salze.

Succinylverbindungen.

Radical Succinyl: $Ɵ_4H_4Θ_2''$ oder $Ɵ_2H_4 . ƟΘƟΘ$.

Dieses Radical kann seiner Zusammensetzung nach als Aethylendicarbonyl betrachtet und demgemäss $\left\{\begin{matrix}ƟΘ\\ Ɵ_2H_4\\ ƟΘ\end{matrix}\right.$ geschrieben werden. Theoretisch sind zwei derartige Radicale möglich, nämlich Aethylendicarbonyl und Aethylidendicarbonyl, also

$$\left\{\begin{matrix}ƟΘ\\ Ɵ_2H_4\\ ƟΘ\end{matrix}\right. \quad \text{und} \quad \left\{\begin{matrix}ƟΘ\\ ƟH\\ ƟH_3\\ ƟΘ\end{matrix}\right.$$

Aethylendicarbonyl — Aethylidendicarbonyl

Mit Sicherheit ist aber nur das erstere bekannt. Eine Aethylidenbernsteinsäure ist nämlich noch problematisch.

Bernsteinsäure.

$$\left.\begin{matrix}Ɵ_4H_4Θ_2''\\ H_2\end{matrix}\right\}Θ_2 \qquad \left\{\begin{matrix}ƟΘ(ΘH)\\ Ɵ_2H_4\\ ƟΘ(ΘH)\end{matrix}\right.$$

Typenformel. — Structurformel.

Die Bernsteinsäure aus wässeriger Lösung krystallisirt, stellt blendend weisse, glänzende rhombische Prismen und rhomboëdrische Tafeln dar, ist geruchlos und besitzt einen eigenen schwach säuerlichen Geschmack. Sie löst sich ziemlich leicht in Wasser, schwierig in kaltem, aber leicht in heissem Alkohol und wenn sie rein ist, ziemlich schwierig in Aether. Bernsteinsäure.

Bei 175° bis 180° C. schmilzt sie, und zersetzt sich, rasch weiter erhitzt, grösstentheils in Bernsteinsäureanhydrid und Wasser. Vorsichtig auf 140° C. erhitzt, sublimirt sie unzersetzt in, Kratzen im Schlunde erregenden Dämpfen.

Wasserentziehende Agentien verwandeln sie in Bernsteinsäureanhydrid, beim Erhitzen mit Kalkhydrat liefert sie Propionsäure, während sie schmelzendes Aetzkali in Oxalsäure verwandelt. Bei Gegenwart von Uranoxydsalzen zerfallen ihre Lösungen im Sonnenlicht in Kohlensäure und Propionsäure.

Durch den Strom werden endlich ihre Lösungen in Kohlensäure, Wasserstoffgas und Aethylen zerlegt:

$$Ɵ_4H_6Θ_4 = 2ƟΘ_2 + 2H + Ɵ_2H_4$$

Die Bernsteinsäure gehört übrigens zu den beständigsten organischen Säuren.

Digitized by Google

Vorkommen: ist in der Natur ziemlich häufig aufgefunden.

Vorkommen. Die Bersteinsäure findet sich in der Natur ziemlich häufig. Vor Allem ist sie im Bernstein, einem fossilen Harze vorweltlicher Pinien, enthalten, welches an vielen Orten, vorzugsweise aber im Sande und aufgeschwemmten Lande an der Meeresküste Ostpreussens vorkommt, sodann in einigen Braunkohlen; ausserdem wurden sie oder ihre Salze im Terpentin und Terpentinöl, in Lactuca- und Artemisia-Arten, ferner auch im Thierreich als Bestandtheil der Hydatiden- und Hydroceleflüssigkeit und der parenchymatösen Säfte der Thymusdrüse des Kalbes, der Milz und Schilddrüse des Ochsen nachgewiesen.

Bildung und Darstellung.

Bildung und Darstellung. Die Bernsteinsäure bildet sich bei Oxydation vieler organischer Verbindungen durch Salpetersäure, so namentlich der Fette, des Wachses, Wallraths, der Fettsäuren, ferner beim Faulen asparaginhaltiger Pflanzensäfte, bei der Gährung des äpfelsauren, fumarsauren, maleïnsauren und aconitsauren Kalks und endlich bei der geistigen Gährung des Zuckers, wobei ein Theil des letzteren sich in Bernsteinsäure, die hier als Nebenproduct auftritt, zu verwandeln scheint.

Die Bernsteinsäure ist die dem Butylenalkohol und der Butilactinsäure entsprechende Säure.

Ihrer Zusammensetzung nach ist die Bernsteinsäure die dem Butylenalkohol eigenthümliche Säure, die zu ihm in demselben Verhältnisse steht, wie die Oxalsäure zum Aethylenalkohol:

$$\underset{\text{Aethylenalkohol}}{\Theta_2H_6\Theta_2} + 4\Theta = 2H_2\Theta + \underset{\text{Oxalsäure}}{\Theta_2H_2\Theta_4}$$

$$\underset{\text{Butylenalkohol}}{\Theta_4H_{10}\Theta_2} + 4\Theta = 2H_2\Theta + \underset{\text{Bernsteinsäure}}{\Theta_4H_6\Theta_4}$$

Sie ist aber als Oxydationsproduct des Butylenalkohols oder der intermediären Butilactinsäure noch nicht nachgewiesen.

Besonders interessant sind ihre Bildungsweisen, welche auf Oxydation oder Reduction anderer Säuren beruhen.

Sie entsteht durch Oxydation aus Buttersäure,

Durch Oxydation soll sie aus der Buttersäure entstehen, nach der Formelgleichung:

$$\underset{\text{Buttersäure}}{\Theta_4H_8\Theta_2} + 3\Theta = \underset{\text{Bernsteinsäure}}{\Theta_4H_6\Theta_4} + H_2\Theta$$

Eine Umsetzung, die übrigens nicht unbestritten ist.

durch Reduction aus Weinsäure und Aepfelsäure.

Durch Entziehung von Sauerstoff entsteht sie aus zwei Säuren, die zu ihr in einem einfachen Verhältnisse stehen, indem sie ein und resp. zwei Atome Sauerstoff mehr enthalten:

Bernsteinsäure $= \Theta_4H_6\Theta_4$
Aepfelsäure $= \Theta_4H_6\Theta_5$
Weinsäure $= \Theta_4H_6\Theta_6$

In der That lassen sich Aepfelsäure und Weinsäure durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure in Bernsteinsäure nach folgenden Formelgleichungen verwandeln:

$$\underset{\text{Aepfelsäure}}{C_4H_6O_5} + 2\,HJ = \underset{\text{Bernsteinsäure}}{C_4H_6O_4} + H_2O + 2\,J$$

$$\underset{\text{Weinsäure}}{C_4H_6O_6} + 4\,HJ = \underset{\text{Bernsteinsäure}}{C_4H_6O_4} + 2\,H_2O + 4\,J$$

Sie entsteht durch Addition von H aus Fumarsäure und Maleïnsäure.

Durch directe Aufnahme von Wasserstoff kann die Bernsteinsäure aus zwei isomeren Säuren erhalten werden, die 2 At. H weniger enthalten: Fumarsäure und Maleïnsäure.

Behandelt man Fumarsäure oder Maleïnsäure mit Natriumamalgam, so gehen beide in Bernsteinsäure über:

$$\underset{\substack{\text{Fumarsäure}\\ \text{(Maleïnsäure)}}}{C_4H_4O_4} + 2\,H = \underset{\text{Bernsteinsäure}}{C_4H_6O_4}$$

Die Entstehung der Bernsteinsäure aus äpfelsaurem, fumarsaurem und maleïnsaurem Kalk durch Gährung ist nach diesen Thatsachen ohne Weiteres verständlich.

Auch durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Trichlorphenomalsäure wird Bernsteinsäure gebildet.

Gewinnung durch Synthese.

Endlich kann die Bernsteinsäure auch auf synthetischem Wege dargestellt werden, und zwar aus einer Aethylenverbindung.

Behandelt man Aethylenbromür mit Cyankalium, so erhält man Bromkalium und Aethylencyanür:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\ Br_2\end{matrix}\right\} + 2\left.\begin{matrix}K\\ CN'\end{matrix}\right\} = 2\left.\begin{matrix}K\\ Br\end{matrix}\right\} + \begin{matrix}C_2H_4''\\ (CN')_2\end{matrix}$$

Lässt man hierauf auf Aethylencyanür Kali in alkoholischer Lösung einwirken, so entsteht unter Ammoniakentwickelung bernsteinsaures Kali:

$$\underset{\text{Aethylencyanür}}{\left\{\begin{matrix}C\,N\\ C_2H_4\\ C\,N\end{matrix}\right.} + 4\,H_2O = \underset{\text{Bernsteinsäure}}{\left\{\begin{matrix}C\;O(OH)\\ C_2H_4\\ C\;O(OH)\end{matrix}\right.} + 2\,NH_3.$$

Der Vorgang besteht demnach darin, dass beide CNgruppen in Carboxyl CO_2H verwandelt werden, indem der Stickstoff mit Wasserstoff als Ammoniak austritt.

Nach dieser synthetischen Bildungsweise und nach dem Verhalten im Strome kann es kaum bezweifelt werden, dass die Bernsteinsäure Aethylendicarbonsäure und nicht Aethylidendicarbonsäure ist.

Darstellung.

Man gewinnt die Bernsteinsäure entweder durch trockne Destillation des Bernsteins und Abdampfen des Destillates, wobei die rohe Säure erhalten wird, die durch Kochen mit Salpetersäure gereinigt und dann aus Wasser umkrystallisirt wird; am besten aber durch Gährenlassen des äpfelsauren Kalks (vergl. Aepfelsäure weiter unten). Derselbe wird mit Wasser und faulem Käse mehrere Tage lang bei 30° bis 40° C. stehen gelassen, wobei er sich in ein Gemenge von bernsteinsaurem und kohlensaurem Kalk verwandelt. Durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure wird daraus die Bernsteinsäure abgeschieden, die gelöst bleibt und durch Abdampfen krystallisirt erhalten wird.

Sal Succini volatile.

Das *Sal Succini volatile* der Pharmacie ist mit empyreumatischem Oel verunreinigte, aus Bernstein dargestellte Bernsteinsäure.

Digitized by Google

Bernstein-saure Salze.

Bernsteinsaure Salze. Die Bernsteinsäure bildet zwei Reihen von Salzen: neutrale und saure, deren allgemeine Formeln nachstehende sind:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_4O_2'' \\ M_2 \end{matrix}\right\} O_2 \qquad \left.\begin{matrix} C_4H_4O_2'' \\ H.M \end{matrix}\right\} O_2$$

neutrale Salze — saure Salze

Die bernsteinsauren Salze können, ohne sich zu zersetzen, bis auf 200° C. erhitzt werden; beim Glühen werden sie zersetzt, wobei die mit alkalischer, oder alkalisch-erdiger Basis in kohlensaure Salze übergehen. Die bernsteinsauren Alkalien sind in Wasser leicht, die übrigen Salze schwieriger, oder nicht löslich. Besondere Erwähnung verdienen ihrer praktischen Beziehung halber:

Neutrales bernsteinsaures Ammoniak: $\left.\begin{matrix} C_4H_4O_2'' \\ (NH_4)_2 \end{matrix}\right\} O_2$.

Neutrales bernstein-saures Ammoniak.

In Wasser und Alkohol leicht lösliche, wohlausgebildete Krystalle, die an der Luft Ammoniak verlieren, beim Abdampfen ihrer Lösung sich ebenfalls in das saure Salz verwandeln und beim Erhitzen sich in Ammoniak, Wasser und Succinimid zerlegen.

Dieses Salz findet in der analytischen Chemie zur Trennung von Eisen und Mangan Anwendung. Man erhält es in Lösung, indem man das saure Ammoniaksalz mit Ammoniak genau neutralisirt.

Liquor cornu cervi succinatus.

Mit brenzlichem Oel verunreinigt, ist es in dem *Liquor cornu cervi succinatus* enthalten.

Basisch bernstein-saures Eisenoxyd.

Basisch-bernsteinsaures Eisenoxyd. Die Formel dieses Salzes ist noch nicht genau festgestellt. Aus neutralen Eisenoxydsalzen wird durch bernsteinsaures Ammoniak alles Eisen in Gestalt dieses Salzes als ein röthlichbrauner Niederschlag gefällt, der getrocknet und geglüht, Eisenoxyd lässt, in Säuren leicht löslich ist und durch Ammoniak in der Art zersetzt wird, dass sich Eisenoxydhydrat abscheidet, während Bernsteinsäure als bernsteinsaures Ammoniak gelöst wird. Hierauf beruht eine Methode der Bestimmung des Eisens und Trennung desselben von Mangan, da das bernsteinsaure Manganoxydul in Wasser löslich ist.

Bernsteinsaurer Kalk (neutraler): $\left.\begin{matrix} C_4H_4O_2'' \\ Ca \end{matrix}\right\} O_2 + 3H_2O$.

Bernstein-saurer Kalk

In Wasser und Essigsäure schwerlösliche Nadeln, welche beim Erhitzen auf 100° C. 2½ Mol. Krystallwasser verlieren, bei 200° C. aber auch das letzte. Dieses Salz kann auch mit 1 Mol. Krystallwasser erhalten werden.

Saurer bernsteinsaurer Kalk bildet in Wasser wenig lösliche Prismen, die schon bei 150° C. zersetzt werden.

Aether u. Aether-säuren der Bernstein-säure.

Die Aether und Aethersäuren der Bernsteinsäure werden in analoger Weise wie jene der Oxalsäure dargestellt und verhalten sich auch diesen sehr ähnlich. Sie bieten kein besonderes Interesse dar.

Bernsteinsäureanhydrid: $C_4H_4O_2\}O''$ oder $\left\{\begin{matrix} CO_2 \\ C_2H_4 \\ CO \end{matrix}\right.$.

Bernstein-säure-anhydrid.

Das Bernsteinsäure-Anhydrid ist eine weisse, krystallinische Masse, die in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich ist und sich beim Kochen

Digitized by Google

mit Wasser in Bernsteinsäure verwandelt. Es schmilzt bei 115° bis 120° C. und setzt sich mit Ammoniak in Succinimid und Wasser um.

Man erhält das Bernsteinsäureanhydrid durch Destillation der Bernsteinsäure mit wasserfreier Phosphorsäure (Phosphorsäureanhydrid); auch bei der Destillation der Bernsteinsäure für sich, oder mit Phosphorchlorid wird es gewonnen.

Behandelt man Bernsteinsäureanhydrid mit Phosphorchlorid, so setzt es sich nach der Formelgleichung:

$$\mathrm{C_4H_4\Theta_3 + PCl_5 = C_4H_4\Theta_2Cl_2 + PCl_3\Theta}$$

in Succinylchlorür und Phosphoroxychlorid um.

Succinylchlorür: $\mathrm{C_4H_4\Theta_2Cl_2}$ oder $\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C\Theta Cl}\\ \mathrm{C_2H_4}\\ \mathrm{C\Theta Cl}\end{array}\right.$, ist ein an der Luft rauchendes Liquidum von reizendem Geruch, bei etwa 190° C., jedoch unter partieller Zersetzung siedend. An feuchter Luft zersetzt es sich unter Bildung von Bernsteinsäure. Alkohol verwandelt es in Bernsteinsäure-Aethyläther und Salzsäure.

Succinylchlorür.

Ammoniakderivate der Bernsteinsäure.

Succinamid: $\left.\begin{array}{r}\mathrm{C_4H_4\Theta_2''}\\ \mathrm{H_2}\\ \mathrm{H_2}\end{array}\right\}\mathrm{N_2}$ oder $\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C\Theta NH_2}\\ \mathrm{C_2H_4}\\ \mathrm{C\Theta NH_2}\end{array}\right.$, entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf Bernsteinsäureäthyläther.

Weisse Krystalle, in Alkohol und Aether unlöslich, wenig löslich in kaltem, leichter in kochendem Wasser. Verwandelt sich beim Erhitzen in Ammoniak und Succinimid.

Succinamid.

Bei der Behandlung mit salpetriger Säure liefert es Bernsteinsäure, Wasser und Stickgas:

$$\underset{\text{Succinamid}}{\mathrm{C_4H_8N_2\Theta_2}} + 2\,\mathrm{HN\Theta_2} = \underset{\text{Bernsteinsäure}}{\mathrm{C_4H_6\Theta_4}} + 2\,\mathrm{H_2\Theta} + 4\,\mathrm{N}$$

Succinaminsäure: $\left.\begin{array}{r}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{N}$ $\left.\begin{array}{r}\mathrm{C_4H_4\Theta_2''}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{\Theta}$ oder $\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C\Theta NH_2}\\ \mathrm{C_2H_4}\\ \mathrm{CO(\Theta H)}\end{array}\right.$, ist im freien Zustande nicht bekannt.

Das Silbersalz der Säure erhält man beim Kochen von Succinimidsilber mit sehr verdünntem Ammoniak. In freiem Zustande verwandelt sich die Säure in Succinimid.

Succinaminsäure.

Succinimid: $\left.\begin{array}{r}\mathrm{C_4H_4\Theta_2''}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{N} + \mathrm{H_2\Theta}$, schöne rhombische Tafeln, die an der Luft ihr Krystallwasser verlieren, bei 210° schmelzen und in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Succinimid.

Sulfobernsteinsäure.

Sulfobernsteinsäure (Bernsteinschwefelsäure), $C_4H_6SO_7$, entsteht, wenn Schwefelsäureanhydrid auf Bernsteinsäure einwirkt, sowie bei der Oxydation von Monosulfoäpfelsäure durch verdünnte Salpetersäure. Schwer krystallisirbare, zerfliessliche, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Masse von stark saurem Geschmack. Beim Kochen mit Wasser zerfällt sie allmählich in Bernsteinsäure und Schwefelsäure.

Die Säure ist dreibasisch und bildet mit 3 At. Metall neutrale, leicht lösliche Salze.

Ihre Structur wird durch die Formel $\begin{cases} CO(OH) \\ C_2H_3SO_2(OH) \\ CO(OH) \end{cases}$ ausgedrückt.

Substitutionsderivate der Bernsteinsäure.

Von solchen sind dargestellt:

$\left.\begin{matrix} C_4\widehat{H_3}BrO_2'' \\ H_2 \end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix} C_4\widehat{H_2}Br_2O_2'' \\ H_2 \end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix} C_4\widehat{H_2}Br_2O_2 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$
Monobrombernsteinsäure	Dibrombernsteinsäure	Dibromsuccinylchlorür

Mono- und Dibrombernsteinsäure.

Die Monobrombernsteinsäure geht mit Silberoxyd gekocht in Aepfelsäure über:

$$\underset{\text{Brombernsteinsäure}}{C_4H_5BrO_4} + AgHO = \underset{\text{Aepfelsäure}}{C_4H_6O_5} + AgBr$$

Die Dibrombernsteinsäure kann auf dem Wege der Substitution, aber auch durch directe Vereinigung von Brom mit Fumarsäure erhalten werden:

$$\underset{\text{Fumarsäure}}{C_4H_4O_4} + 2\,Br = \underset{\text{Dibrombernsteinsäure}}{C_4H_4Br_2O_4}$$

Mit Silberoxyd gekocht, geht die Dibrombernsteinsäure in (inactive) Weinsäure über:

$$\underset{\text{Dibrombernsteinsäure}}{C_4H_4Br_2O_4} + 2\,AgHO = \underset{\text{Weinsäure}}{C_4H_6O_6} + 2\,AgBr$$

Dibrombernsteinsaures Natron mit Wasser gekocht liefert monobromäpfelsaures Natron:

$$\underset{\text{Dibrombernsteinsaures Natron}}{C_4H_2Na_2Br_2O_4} + H_2O = BrNa + \underset{\text{Monobromäpfelsaures Natron}}{C_4H_4NaBrO_5}$$

Dibrombernsteinsaurer Baryt dagegen zerfällt beim Kochen seiner Lösung in Brombaryum und brommaleïnsauren Baryt:

$$\underset{\text{Dibrombernsteinsaurer Baryt}}{C_4H_2Ba_2Br_2O_4} = BaBr + \underset{\text{Brommaleïnsaurer Baryt}}{C_4H_2BaBrO_4}$$

Beide gebromte Bernsteinsäuren werden bei der Behandlung mit Natriumamalgam wieder in Bernsteinsäure zurückverwandelt.

Digitized by Google

Pyrotartrylverbindungen.

Radical Pyrotartryl: $C_5H_6O_2''$ oder $\left\{\begin{matrix}CO \\ C_3H_6 \\ CO\end{matrix}\right.$.

Dieses Radical erscheint demnach als Propylendicarbonyl. Von seinen Verbindungen erwähnen wir:

Brenzweinsäure.

Syn. Pyrotartrylsäure.

$$\left.\begin{matrix}C_5H_6O_2'' \\ H_2\end{matrix}\right\}O_2 \qquad\qquad \left\{\begin{matrix}CO(OH) \\ C_3H_6 \\ CO(OH)\end{matrix}\right.$$

Typenformel. Structurformel.

Farblose, rhombische Säulen, die schon bei 112° C. schmelzen und bei 190° C. sieden, wobei sie theilweise in Anhydrid übergehen. Die Brenzweinsäure löst sich in Wasser, Alkohol und Aether und ist auch in Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure ohne Zersetzung löslich. Bei Gegenwart von Uranoxydsalzen zerfallen ihre Lösungen im Sonnenlicht in Kohlensäure und Buttersäure. Pyrotartrylsäure.

Mit Basen bildet sie zwei Reihen, in Wasser meist löslicher Salze, von welchen die sauren leicht, die neutralen schwierig krystallisiren.

Bildung und Darstellung. Ihrer Zusammensetzung nach ist die Brenzweinsäure die dem Amylenalkohol entsprechende zweibasische Säure, welche zu ihm in dem Verhältnisse steht, wie die Oxalsäure zum Aethylenalkohol, allein sie ist bisher aus Amylenalkohol nicht erhalten. Dagegen entsteht sie aus drei isomeren Säuren: Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure, die 2 At. H weniger enthalten, wie die Brenzweinsäure, — bei der Einwirkung von H *in statu nascendi*, durch directe Addition des letzteren, also in derselben Weise wie Bernsteinsäure aus Fumarsäure: Bildung und Darstellung.

$$\underset{\text{Itaconsäure}}{C_5H_6O_4} + 2\,H = \underset{\text{Brenzweinsäure}}{C_5H_8O_4}$$

Dass sie der Bernsteinsäure wirklich homolog ist, geht ausserdem aus ihrer Bildungsweise auf synthetischem Wege hervor. So wie man nämlich die Bernsteinsäure durch Behandlung von Aethylencyanür mit alkoholischer Kalilösung gewinnen kann, so die Brenzweinsäure durch gleiche Behandlung des Propylencyanürs:

$$\underset{\text{Propylencyanür}}{\left\{\begin{matrix}CN \\ C_3H_6 \\ CN\end{matrix}\right.} + 4\,H_2O = \underset{\text{Brenzweinsäure}}{\left\{\begin{matrix}CO(OH) \\ C_3H_6 \\ CO(OH)\end{matrix}\right.} + 2\,NH_3$$

Digitized by Google

Die Brenzweinsäure ist ferner eines der Producte der Oxydation der Sebacylsäure mit Salpetersäure, bildet sich aber auch bei der trocknen Destillation der Weinsäure und des Weinsteins, so wie beim Schmelzen von Gummigutt mit Aetzkali.

Um sie darzustellen, erhitzt man ein Gemenge von Weinstein und Bimsstein allmählich in einer Retorte und versetzt das Destillat mit Wasser, worin die Brenzweinsäure sich löst und daraus durch Abdampfen krystallisirt erhalten wird.

Destillirt man Brenzweinsäure mit Phosphorchlorid, so erhält man

Brenzweinsäure-Anhydrid.

Brenzweinsäureanhydrid: $\Theta_5 H_6 \Theta_2''\}\Theta$, als ein farbloses, anfangs süsslich, dann scharf und sauer schmeckendes, in Alkohol lösliches Liquidum, welches sich bei 230° C. ohne Zersetzung verflüchtigt. Reagirt neutral und geht bei längerer Berührung mit Wasser in Brenzweinsäure über.

Substitutionsproducte der Brenzweinsäure.

Als Substitutionsproducte der Brenzweinsäure sind gewisse Säuren zu betrachten, die man nicht direct aus Brenzweinsäure, sondern durch directe Addition von Brom zu Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure erhalten hat, und die nach ihrer Zusammensetzung als

$$\Theta_5 H_6 Br_2 \Theta_4$$
Dibrombrenzweinsäure

betrachtet werden können.

Man hat sie Ita-, Citra- und Mesadibrombrenzweinsäure genannt, da sie in der That nur isomer, aber nicht identisch sind.

Durch Behandlung mit Natriumamalgam gehen aber alle drei Säuren in gewöhnliche Brenzweinsäure über.

Lipinsäure.

Lipinsäure. Unter diesem Namen wurde von einigen Chemikern eine mit Brenzweinsäure isomere Säure beschrieben, die bei der Oxydation der Fette mit Salpetersäure erhalten wurde und in undeutlichen Warzen krystallisirte. Diese Säure hielt man früher für die der Bernsteinsäure wirklich homologe, allein nicht nur ist dies durch das genauere Studium der Brenzweinsäure widerlegt, sondern es ist auch die Existenz der Lipinsäure selbst zweifelhaft geworden. Jedenfalls ist das, was als Lipinsäure beschrieben wurde, kein reiner Körper.

Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Brassylsäure.

Diese sechs Säuren der Bernstein- oder Oxalsäurereihe sind noch sehr unvollkommen studirt, ja es ist durch neuere Untersuchungen zweifelhaft geworden, ob sie als chemische Individuen und nicht vielmehr als Gemenge zu betrachten seien. Alle entstehen gemeinschaftlich neben Bernsteinsäure und Kohlensäure bei der Oxydation der fetten Säuren, oder der Oelsäure mittelst Salpetersäure.

Adipinsäure.

Adipinsäure: $\Theta_6 H_{10} \Theta_4$, krystallisirt in weichen, weissen Warzen, und ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Ueber ihren Schmelzpunkt schwanken die Angaben zwischen 130° und 145° C.

Digitized by Google

Pimelinsäure: $C_7H_{12}O_4$, krystallisirt in zu Krusten vereinigten Körnern. Ist in kochendem Wasser und Alkohol leicht löslich, in kaltem Wasser schwieriger. Ueber den Schmelzpunkt schwanken die Angaben zwischen 114° und 134° C. Pimelinsäure.

Korksäure; Suberinsäure: $C_8H_{14}O_4$. Diese Säure bildet sich bei der Behandlung der Korksubstanz mit Salpetersäure, aber ebenso auch bei der Oxydation der fetten Säuren, der Oelsäure, des Wachses mit demselben Oxydationsmittel, endlich beim Kochen von Palmitolsäure (s. S. 268) mit rother rauchender Salpetersäure. Bei letzterer Reaction scheint auch ihr Aldehyd: $C_8H_{14}O_2$, gebildet zu werden. Weisse, bei 125° bis 129° C. schmelzende Krystallkörner, in kochendem Wasser leicht, ebenso in Alkohol und Aether löslich, wenig löslich in kaltem. Soll bei höherer Temperatur unzersetzt destilliren. Beim Erhitzen mit Aetzbaryt liefert sie Hexylhydrür: C_6H_{14}. Man kennt nur neutrale Salze dieser Säure. Korksäure.

Azelainsäure; Azelsäure: $C_9H_{16}O_4$. Diese auch als Lepargylsäure, Anchoinsäure bezeichnete Säure wurde ausser durch Oxydation der Fette u. s. w. mit Salpetersäure, auch bei der Oxydation des Ricinusöles und bei der Behandlung von Stearolsäure (vergl. S. 269) mit rother rauchender Salpetersäure erhalten. Glänzende, bei 105° C. schmelzende Krystallblätter, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem, löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren sauer. Auch diese Säure sublimirt in höherer Temperatur unverändert. Ihre Salze sind noch wenig untersucht. Azelsäure.

Sebacinsäure; Brenzölsäure: $C_{10}H_{18}O_4$, bildet sich bei der trockenen Destillation der Oelsäure, des Oleins und aller oleinhaltigen Fette, beim Schmelzen von Ricinölsäure mit Kalihydrat und bei der Oxydation der Fette, des Wachses und des Walrathes mit Salpetersäure. Farblose, glänzende, bei 127° schmelzende Krystallblättchen, in ihren Lösungsverhältnissen den vorigen Säuren gleichend. Es sind nur neutrale Salze dieser Säure bekannt. Sebacinsäure.

Eine aus dem Jalappenharz durch Behandlung mit Salpetersäure dargestellte, gleich zusammengesetzte Säure: die Ipomsäure, scheint mit der Sebacinsäure nur isomer zu sein. Sie schmilzt schon bei 104° C.

Brassylsäure: $C_{11}H_{20}O_4$, entsteht durch Einwirkung rother rauchender Salpetersäure auf die aus Erucasäure erhaltene Behenolsäure (vgl. S. 271). Ist der Sebacinsäure sehr ähnlich. Schmilzt bei 108° C. Auch direct kann sie aus Erucasäure erhalten werden. Brassylsäure.

Die **Roccellsäure**: $C_{17}H_{32}O_4$, aus *Roccella tinctoria*, einer zur Bereitung des Lackmus dienenden Flechte, gehört der empirischen Formel nach ebenfalls in diese Reihe. Roccellsäure.

Anhang.

Zu den Säuren der Oxalsäurereihe in naher Beziehung stehende Di- und Tricarbonsäuren.

An die Säuren der Oxalsäurereihe schliessen wir einige organische Säuren an, welche zwar nicht dieser Reihe selbst angehören und auch keinen bekannten mehratomigen Alkoholen entsprechen, welche aber zu den Säuren dieser Reihe in sehr naher Beziehung stehen. Dieselben, ausschliesslich im Pflanzenorganismus vorkommend, werden als **Pflanzensäuren** generell bezeichnet.

Pflanzensäuren. Allgemeine Betrachtungen.

Wir zählen hierher die **Aepfelsäure**, die **Weinsäure** und **Traubensäure**, die wasserstoffärmeren (ungesättigten) Säuren: **Fumarsäure**, **Maleïnsäure**, **Citraconsäure**, **Itaconsäure** und **Mesaconsäure**, endlich die **Citronensäure** und **Aconitsäure**.

Ihre empirischen Formeln sind:

Aepfelsäure	$C_4H_6O_5$	Fumarsäure und Maleïnsäure	$C_4H_4O_4$
Weinsäure	$C_4H_6O_6$	Citraconsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure	$C_5H_6O_4$
		Citronensäure	$C_6H_8O_7$
		Aconitsäure	$C_6H_6O_6$

Von diesen Säuren stehen Aepfelsäure und Weinsäure in nächster Beziehung zur Bernsteinsäure, wie die Zusammenstellung der Formeln lehrt:

Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$
Aepfelsäure	$C_4H_6O_5$
Weinsäure	$C_4H_6O_6$

Fumarsäure und die isomere Maleïnsäure, ferner die isomeren Säuren Citraconsäure, Itaconsäure und Mesaconsäure sind ihren Formeln nach einander homolog; sie stehen aber auch in einfacher Beziehung zur Bernsteinsäure und Brenzweinsäure:

Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$	Fumarsäure	$C_4H_4O_4$
Brenzweinsäure	$C_5H_8O_4$	Citraconsäure	$C_5H_6O_4$

Sie enthalten demnach einfach 2 Atome Wasserstoff weniger wie die ersteren, verhalten sich demnach zu ihnen, wie die Säuren der Oelsäurereihe zu den fetten Säuren; in der That nehmen sie durch einfache Addition 2 At. H oder 2 At. Brom auf und verwandeln sich im ersteren Falle in Aepfelsäure und Brenzweinsäure. Die einfache Beziehung endlich, in welcher die Fumarsäure zur Aepfelsäure und die Aconitsäure zur Citronensäure steht, erhellt aus folgenden Formelgleichungen:

$$\underset{\text{Aepfelsäure}}{C_4H_6O_5} - H_2O = \underset{\text{Fumarsäure}}{C_4H_4O_4}$$

$$\underset{\text{Citronensäure}}{C_6H_8O_7} - H_2O = \underset{\text{Aconitsäure}}{C_6H_6O_6}$$

Die beiden letzten Säuren entstehen aus den ersteren durch Austritt von 1 Mol. Wasser.

Von den hier abzuhandelnden Säuren ist Aepfelsäure eine dreiato-

Digitized by Google

mige **Dicarbonsäure**, daher **dreiatomig**, aber **zweibasisch**, Weinsäure eine **vieratomige Dicarbonsäure**, daher **vieratomig**, aber ebenfalls nur **zweibasisch**, Fumarsäure (Maleïnsäure), Citraconsäure (Itacon- und Mesaconsäure) sind **zweiatomige Dicarbonsäuren**, daher **zweiatomig** und **zweibasisch**, Citronensäure und Aconitsäure endlich sind **Tricarbonsäuren**, d. h. **dreibasisch**, während ihre Atomigkeit noch nicht genügend aufgeklärt scheint.

Aepfelsäure.

$$\left.\begin{array}{l}C_4H_3\Theta_2'''\\ \quad H_3\end{array}\right\}\Theta_3 \qquad\qquad \left\{\begin{array}{l}C\Theta(\Theta H)\\ C_2H_3(\Theta H)\\ C\Theta(\Theta H)\end{array}\right.$$

Typenformel. Structurformel.

Aepfelsäure.

Die Aepfelsäure krystallisirt nur schwierig in blumenkohlartig gruppirten Nadeln, die an der Luft alsbald wieder zerfliessen. Daher erscheint sie gewöhnlich als eine syrupartige, halbdurchsichtige, sehr sauer schmeckende Masse, die in Wasser und Alkohol leicht löslich ist und aus der Luft begierig Wasser anzieht. Die krystallisirte Säure schmilzt bei 83° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur; die Aepfelsäure ist demnach nicht flüchtig. **Die wässerige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links ab.** Salpetersäure verwandelt sie in Oxalsäure, Chromsäure oder chromsaures Kali in der Kälte in **Malonsäure** (vergl. S. 348), Kalihydrat in Oxalsäure und Essigsäure, unter Freiwerden von Wasserstoffgas:

$$\underset{\text{Aepfelsäure}}{C_4H_6\Theta_5} + H_2\Theta = \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2\Theta_4} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4\Theta_2} + 2\,H$$

Gährung der Aepfelsäure.

Durch Reduction geht die **Aepfelsäure in Bernsteinsäure** über. Diese Reduction kann bewirkt werden durch Jodwasserstoff:

$$\underset{\text{Aepfelsäure}}{C_4H_6\Theta_5} + 2\,HJ = 2\,J + H_2\Theta + \underset{\text{Bernsteinsäure}}{C_4H_6\Theta_4}$$

oder durch Fermente. Letztere verwandeln **äpfelsauren** Kalk in **bernsteinsauren**, buttersauren und essigsauren Kalk unter Entwickelung von Kohlensäuregas.

Dieses Verhalten der Aepfelsäure (des äpfelsauren Kalks) benutzt man zu einer vortheilhaften Darstellungsweise der Bernsteinsäure.

Durch Behandlung mit Bromwasserstoff verwandelt sich die Aepfelsäure in Monobrombernsteinsäure:

$$C_4H_6\Theta_5 + HBr = C_4H_5Br\Theta_4 + H_2\Theta$$

Die Monobrombernsteinsäure aber verwandelt sich beim Erhitzen in Fumarsäure:

$$C_4H_5Br_2\Theta_4 = HBr + C_4H_4\Theta_4$$

Bei der Behandlung mit Natriumamalgam geht diese Monobrombernsteinsäure in Bernsteinsäure über, bei der Behandlung mit Silberoxyd und Wasser in inactive Aepfelsäure.

Beim Erhitzen der Aepfelsäure über 75° C. destillirt Wasser, Maleïnsäure und Maleïnsäureanhydrid über, im Rückstand bleibt Fumarsäure.

Erhitzt man äpfelsauren Kalk mit Phosphorchlorid, so erhält man Fumarylchlorid.

Aepfelsaure Salze.

Aepfelsaure Salze. Die Aepfelsäure ist, wie aus obiger Structurformel hervorgeht, eine dreiatomige zweibasische Säure, d. h. sie enthält 3 Hydroxyle (ΘH): von welchen aber nur zwei Carboxylen angehören, während das dritte mit einem Kohlenwasserstoff verbunden ist. Wie bereits mehrfach erwähnt, wird aber bei allen organischen Säuren nur der der Carboxylgruppe $\Theta\Theta(\Theta H)$ zugehörige Wasserstoff auf dem Wege der Salzbildung leicht durch Metalle vertreten, während sich der Wasserstoff des mit dem Kohlenwasserstoff verbundenen Hydroxyls wie der typische Wasserstoff eines Alkohols verhält. Von diesem Gesichtspunkte aus kann man die typische Formel der Aepfelsäure $\left.\begin{matrix} h \\ \Theta_4 H_3 \Theta_2''' \\ H_2 \end{matrix}\right\} \Theta_3$ und jene ihrer neutralen Salze $\left.\begin{matrix} h \\ \Theta_4 H_3 \Theta_2''' \\ M_2 \end{matrix}\right\} \Theta_3$ schreiben, wobei h den negativen, d. h. durch Metalle nicht leicht ersetzbaren typischen Wasserstoff bedeutet. Die Aepfelsäure bildet demnach mit 2 und 1 Mol. Metall zwei Reihen von Salzen: neutrale und saure. Beim Erhitzen über 200° C. verlieren die äpfelsauren Salze Wasser und gehen in fumarsaure Salze über.

Wir erwähnen hier folgende:

Saures äpfelsaures Ammoniak.

Saures äpfelsaures Ammoniumoxyd: $\Theta_4 H_5 (NH_4) \Theta_5$. Grosse, schöne, wasserhelle, in Wasser leicht lösliche, in Alkohol und Aether unlösliche monoklinometrische Prismen. Ihre Lösung dreht die Polarisationsebene nach links.

Saurer äpfelsaurer Kalk.

Saurer äpfelsaurer Kalk: $2(\Theta_4 H_5 \Theta_2) \Theta a'' \Theta_6$. Rhombische, glänzende, in heissem Wasser leicht lösliche Prismen, unlöslich in Alkohol. Man erhält dieses Salz durch Auflösen des neutralen Kalksalzes in Salpetersäure. Die aus Wasser sich ausscheidenden Krystalle zeigen niemals hemiëdrische Flächen, wohl aber die aus der Salpetersäure beim Erkalten sich ausscheidenden.

Neutraler äpfelsaurer Kalk.

Neutraler äpfelsaurer Kalk: $\Theta_4 H_4 \Theta a'' \Theta_5$. Krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser in glänzenden grossen Schuppen, mit 1 Mol. Krystallwasser in weissen, körnigwarzigen Massen. Mit Bierhefe und Wasser versetzt, geht dieses Salz bei mittlerer Temperatur in bernsteinsauren, essigsauren und buttersauren Kalk über. Es ist in Wasser löslich.

Aepfelsaures Blei.

Aepfelsaures Blei: $\Theta_4 H_4 Pb \Theta_5$. Durch Fällung eines äpfelsauren Salzes mit Bleioxydsalzen erhalten, ein weisser, käsiger Niederschlag, der sich nach einiger Zeit in der Flüssigkeit in concentrisch gruppirte Nadeln verwandelt. In kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leichter löslich. Unter Wasser schmilzt er zu einer pflasterartigen Masse, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Aepfelsaures Eisenoxyd.

Aepfelsaures Eisenoxyd. Dieses Salz ist im *Extractum Ferri pomatum* der Pharmacopöen enthalten, welches durch Auflösen von reiner Eisenfeile in unreifem Aepfelsafte, Abdampfen der Lösung, Aufnehmen des Rückstandes in Wasser und abermaliges Verdunsten bis zur Extractconsistenz dargestellt wird.

Digitized by Google

Auch Methyl- und Aethyläther und Aethersäuren der Aepfelsäure sind dargestellt:

Aether und Aethersäuren der Aepfelsäure.

$$\textbf{Aepfelsäure-Aethyläther}\left\{\begin{array}{l}C\Theta(\Theta C_2H_5)\\ C_2H_3(\Theta H)\\ C\Theta(\Theta C_2H_5)\end{array}\right.$$

mit Acetylchlorür behandelt liefert den

$$\textbf{Acetyläpfelsäure-Aethyläther}\left\{\begin{array}{l}C\Theta(\Theta C_2H_5)\\ C_2H_3(\Theta C_2H_3\Theta),\\ C\Theta(\Theta C_2H_5)\end{array}\right.$$

eine Verbindung, welche dafür spricht, dass die Aepfelsäure ausser den zwei durch Metalle vertretbaren H-Atomen noch ein drittes durch organische Radicale vertretbares enthält, somit eine dreiatomige zweibasische Säure ist.

Acetyläpfelsäure-Aethyläther.

Vorkommen. Die Aepfelsäure gehört zu den verbreitetsten Säuren des Pflanzenreiches. Von anderen Pflanzensäuren begleitet, findet sie sich in vielen fleischigen Früchten, den Aepfeln, den Vogelbeeren, dem Safte der Schlehen, des Sauerdorns, des Hollunders; sie ist im Hauslauch, in den Zwetschen, Kirschen, Johannis-, Stachel- und Himbeeren und noch in vielen anderen Pflanzen und Pflanzenfrüchten in grösserer oder geringerer Menge enthalten. Meist ist sie darin als saures Kali- oder Kalksalz enthalten; je mehr die Frucht ihrer Reife entgegengeht, desto mehr scheint die Säure durch Basen gesättigt zu werden.

Vorkommen.

Bildung und Darstellung. Die Aepfelsäure kann künstlich dargestellt werden und zwar aus dem Asparagin (s. unten) und der Asparaginsäure (vergl. weiter unten) durch Behandlung mit salpetriger Säure. Die durch Erhitzen des sauren äpfelsauren Ammoniaks erhaltene optisch-inactive Asparaginsäure liefert in gleicher Weise behandelt, ebenfalls Aepfelsäure, allein die so künstlich dargestellte Aepfelsäure weicht in ihren Eigenschaften in mehreren Punkten ab und ist optisch unwirksam. Auch Krystallform und Schmelzpunkt sind verschieden, so wie auch einige Salze der beiden Säuren, namentlich das Ammoniak- und Kalksalz, ein etwas verschiedenes Verhalten zeigen. Die mit solcher Säure bereiteten Salze sind ebenfalls optisch unwirksam.

Bildung und Darstellung.

Die Aepfelsäure ist aus Asparagin künstlich darstellbar.

Die aus optisch inactiver Asparaginsäure künstlich dargestellte Säure und ihre Salze sind optisch unwirksam und zeigen auch sonst noch Verschiedenheiten.

Auch aus Monobrombernsteinsäure erhält man durch Kochen mit Silberoxyd und Wasser Aepfelsäure:

$$\underset{\text{Monobrombernsteinsäure}}{C_4H_5Br\Theta_4} + AgH\Theta = AgBr + \underset{\text{Aepfelsäure}}{C_4H_6\Theta_5}$$

Die so erhaltene Aepfelsäure ist aber ebenfalls optisch inactiv und auch in ihren Eigenschaften etwas von der gewöhnlichen Säure abweichend.

Wird auch aus Bernsteinsäure und Weinsäure erhalten.

Durch Behandlung endlich von Weinsäure mit Jodwasserstoff kann ebenfalls Aepfelsäure erhalten werden:

$$\underset{\text{Weinsäure}}{C_4H_6\Theta_6} + 2\,HJ = \underset{\text{Aepfelsäure}}{C_4H_6\Theta_5} + 2\,J + H_2\Theta$$

gewöhnlich wird aber dabei viel Bernsteinsäure gebildet.

Digitized by Google

Die Salze der optisch-unwirksamen Aepfelsäure zeigen niemals hemiëdrisch ausgebildete Flächen.

Einfachste Darstellung der Aepfelsäure.

Am einfachsten erhält man die Aepfelsäure aus Vogelbeersaft (*Sorbus aucuparia*), jedoch nur aus dem Safte noch unreifer Beeren: man sättigt denselben nahezu mit Kalkmilch und kocht, wobei sich neutraler äpfelsaurer Kalk abscheidet. Das Kalksalz trägt man in warme verdünnte Salpetersäure ein, bis es gelöst ist und erhält dann beim Erkalten sauren äpfelsauren Kalk, welchen man durch Fällen mit Bleioxyd in äpfelsaures Bleioxyd verwandelt. Dieses, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, liefert die Aepfelsäure.

Ammoniakderivate der Aepfelsäure.

Malamid. Amid der Aepfelsäure:

$$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3,\ \text{Structurformel}\left\{\begin{array}{l}\text{COONH}_2\\ \text{C}_2\text{H}_3(\text{OH}).\\ \text{COONH}_2\end{array}\right.$$

Malamid.

Wohlausgebildete Krystalle, löslich in Wasser und verdünntem Weingeist. Besitzt nicht die Fähigkeit, mit Metallen salzartige Verbindungen zu bilden und zerfällt beim Kochen mit Alkalien sehr rasch in äpfelsaures Salz und Ammoniak. Wird erhalten durch Einwirkung von weingeistigem Ammoniak auf Aepfelsäureäthyläther.

Asparagin: $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$, Structurformel $\left\{\begin{array}{l}\text{COONH}_2\\ \text{C}_2\text{H}_3\text{NH}_2\\ \text{CO(OH)}\end{array}\right. + \text{H}_2\text{O}$.

Das Asparagin ist isomer mit Malamid; aber abgesehen davon, dass es 1 Mol. Krystallwasser enthält, unterscheidet es sich von dem Malamid in mehreren Punkten. Während dem Malamid die Fähigkeit abgeht, sich mit Metallen zu vereinigen, besitzt das Asparagin diese Fähigkeit. Obige Structurformeln erläutern diese Differenz, indem sie ausdrücken, dass in dem Asparagin von den zwei Hydroxylen der beiden Carboxylgruppen der Aepfelsäure noch eines verblieben ist.

Asparagin.

Glänzende, farblose, vierseitige Säulen des rhombischen Systems, löslich in Wasser und verdünntem Weingeist, unlöslich in Alkohol und Aether. Es kann sich mit Säuren, mit Basen und mit Salzen vereinigen.

Mit Alkalien oder mit Säuren behandelt, zerfällt es nicht wie das Malamid in Aepfelsäure und Ammoniak, sondern verwandelt sich in Asparaginsäure und Ammoniak.

geht durch salpetrige Säure in Aepfelsäure,

Durch salpetrige Säure wird es unter Entwickelung von Stickstoff in Aepfelsäure verwandelt:

$$\underset{\text{Asparagin}}{\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3} + 2(\text{HNO}_2) = \underset{\text{Aepfelsäure}}{\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5} + 2\,\text{H}_2\text{O} + 4\,\text{N}$$

durch Fermente in Bernsteinsäure über.

Fermente führen das Asparagin in Bernsteinsäure über. Es lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links, aber weniger stark ab wie Malamid. In Säuren gelöst, lenkt es aber nach rechts ab.

Vorkommen und Darstellung.

Das Asparagin ist in den Keimen der Spargel (*Asparagus officinalis*), in der Althäawurzel, in den Kartoffeln und in grosser Menge namentlich

Digitized by Google

in den Blättern und Stengeln der Wicken, sowie in der Wurzel der *Skorzonera hispanica* fertig gebildet enthalten.

Aus Letzterer wird es am leichtesten dargestellt, indem man den ausgepressten und durch Kochen von Albumin befreiten Saft zur Krystallisation eindampft, oder noch einfacher den ausgepressten Saft der Dialyse unterwirft und das Dialysat zur Krystallisation eindampft.

In den Wicken nimmt das Asparagin mit der Entwickelung der Pflanze stetig ab.

Asparaginsäure: $\mathrm{C_4H_7NO_4}$, Structurformel $\left\{\begin{array}{l}\mathrm{CO(OH)}\\ \mathrm{C_2H_3NH_2}.\\ \mathrm{CO(OH)}\end{array}\right.$

Diese zweibasische Säure entsteht bei der Behandlung des Asparagins mit Alkalien oder Säuren in der Kochhitze, wobei die eine Amidgruppe $\mathrm{NH_2}$ als Ammoniak aus- und dafür OH eintritt:

$$\underset{\text{Asparagin}}{\left\{\begin{array}{l}\mathrm{CONH_2}\\ \mathrm{C_2H_3NH_2}\\ \mathrm{CO(OH)}\end{array}\right.} + \mathrm{H_2O} = \underset{\text{Asparaginsäure}}{\left\{\begin{array}{l}\mathrm{CO(OH)}\\ \mathrm{C_2H_3NH_2}\\ \mathrm{CO(OH)}\end{array}\right.} + \mathrm{NH_3}$$

Asparaginsäure.

Seidenglänzende, dünne, in kaltem Wasser und Weingeist schwer lösliche, in siedendem Wasser leicht lösliche rhombische Tafeln. Zersetzt sich beim Erhitzen. In Alkalien gelöst, dreht sie die Polarisationsebene nach links, in Säuren gelöst, nach rechts.

Die Asparaginsäure ist **zweibasisch**, weil darin die beiden Hydroxyle der Carboxylgruppen unversehrt enthalten sind, sie verbindet sich daher mit Basen zu den asparaginsauren Salzen, die 1 oder 2 Atome Metall enthalten und krystallisirbar sind. Durch salpetrige Säure wird sie, so wie das Asparagin selbst in Aepfelsäure verwandelt.

Die durch Erhitzen des äpfelsauren Ammoniaks dargestellte Asparaginsäure ist optisch unwirksam, und giebt mit salpetriger Säure optisch unwirksame Aepfelsäure.

Man erhält die Asparaginsäure auch durch Erhitzen des äpfelsauren Ammoniaks, allein diese Säure zeigt sich bei sonst gleichem Verhalten und gleicher Zusammensetzung **optisch unwirksam. Durch salpetrige Säure wird sie in optisch unwirksame Aepfelsäure übergeführt.**

Die Asparaginsäure unterscheidet sich von den meisten anderen Aminsäuren dadurch, dass sie nicht so leicht in Ammoniak und die stickstofffreie Säure, deren Radical sie enthält, zerfällt.

Malaminsäure.

So wie dem **Asparagin** die **Asparaginsäure**, so muss dem isomeren **Malamid** die isomere **Malaminsäure** entsprechen. Das Verhältniss dieser Verbindungen ergiebt sich ohne weiteres aus nachstehenden Structurformeln:

$$\underset{\text{Malamid}}{\left\{\begin{array}{l}\mathrm{CONH_2}\\ \mathrm{C_2H_3(OH)}\\ \mathrm{CONH_2}\end{array}\right.} \qquad \underset{\text{Malaminsäure}}{\left\{\begin{array}{l}\mathrm{CO(OH)}\\ \mathrm{C_2H_3(OH)}\\ \mathrm{CONH_2}\end{array}\right.} \qquad \underset{\text{Asparagin}}{\left\{\begin{array}{l}\mathrm{CONH_2}\\ \mathrm{C_2H_3NH_2}\\ \mathrm{CO(OH)}\end{array}\right.} \qquad \underset{\text{Asparaginsäure}}{\left\{\begin{array}{l}\mathrm{CO(OH)}\\ \mathrm{C_2H_3NH_2}\\ \mathrm{CO(OH)}\end{array}\right.}$$

Die Malaminsäure ist demnach **zweiatomig einbasisch**, die Asparaginsäure **zweiatomig zweibasisch**.

Von der **Malaminsäure** kennt man übrigens nur den **Aethyläther**, den man beim Einleiten von Ammoniak in die weingeistige Lösung des Aepfelsäureäthyläthers in blättrigen Krystallen erhält.

Weinsäure.

Syn. Weinsteinsäure. Rechtsweinsäure.

$$\left.\begin{array}{r}\text{Є}_4 H_2 \Theta_2^{IV} \\ H_4\end{array}\right\}\Theta_4 \qquad\qquad \left\{\begin{array}{l}\text{Є}\Theta(\Theta H) \\ \text{Є}H(\Theta H) \\ \text{Є}H(\Theta H) \\ \text{Є}\Theta(\Theta H)\end{array}\right.$$

Typenformel. Structurformel.

Weinsäure.

Grosse farblose, durchsichtige Krystalle des monoklinometrischen Systems, häufig mit hemiëdrischen Flächen. Dieselben sind in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich. Beim Erwärmen werden die Krystalle der Weinsäure elektrisch und zwar findet sich an den entgegengesetzten Flächen entgegengesetzte Elektricität.

Ihre wässerige Lösung zersetzt sich an der Luft unter Schimmelbildung.

Die wässerige Lösung der Weinsäure schmeckt angenehm sauer und zersetzt sich an der Luft allmälig unter Schimmelbildung. Den polarisirten Lichtstrahl lenkt sie nach rechts ab $[a] = + 9^0 6'$.

Zwischen 170° und 180° C. schmilzt die Weinsäure und erleidet bei weiterem Erhitzen eine Reihe von Veränderungen. An der Luft rasch erhitzt, verbrennt sie unter Verbreitung des Geruchs nach gebranntem Zucker.

Veränderungen der Weinsäure in der Hitze: Metaweinsäure, Isoweinsäure, Weinsäureanhydrid, Brenzweinsäure, Brenztraubensäure und Pyrotritarsäure.

Beim Erhitzen verwandelt sich die Weinsäure erst in die isomere **Metaweinsäure**, welche eine gummiähnliche, zerfliessliche Masse darstellt, bei fortgesetztem Erhitzen bildet sich unter Austritt von Wasser eine Säure von der Formel $\text{Є}_4 H_4 \Theta_5$ (**Weinsäureanhydrid**, **Tartrelsäure**). Bei noch höherer Hitze zersetzt sich auch diese und es entstehen **Brenzweinsäure**, **Brenztraubensäure** und eine, **Pyrotritarsäure** genannte Säure von der Formel: $\text{Є}_7 H_8 \Theta_3$. Mit Ausnahme dieser Endproducte werden alle vorhergehenden Säuren beim Kochen mit Wasser oder Alkalien wieder in Weinsäure zurückverwandelt.

Weitere Zersetzungen.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt die Weinsäure **gerade auf** in **Essigsäure und Oxalsäure**:

$$\underset{\text{Weinsäure}}{\text{Є}_4 H_6 \Theta_6} = \underset{\text{Essigsäure}}{\text{Є}_2 H_4 \Theta_2} + \underset{\text{Oxalsäure}}{\text{Є}_2 H_2 \Theta_4}$$

Durch Oxydationsmittel geht sie bei langsamer Einwirkung in **Tartronsäure**, $\text{Є}_3 H_4 \Theta_5$, bei rascher in Kohlensäure und Ameisensäure über.

Durch reducirende Agentien, z. B. durch Jodwasserstoff, wird die Weinsäure in **Aepfelsäure** oder in **Bernsteinsäure** verwandelt:

$$\underset{\text{Weinsäure}}{\text{Є}_4 H_6 \Theta_6} + 2\,HJ = \underset{\text{Aepfelsäure}}{\text{Є}_4 H_6 \Theta_5} + H_2\Theta + 2\,J$$

$$\underset{\text{Weinsäure}}{\text{Є}_4 H_6 \Theta_6} + 4\,HJ = \underset{\text{Bernsteinsäure}}{\text{Є}_4 H_6 \Theta_4} + 2\,H_2\Theta + 4\,J$$

Digitized by Google

Bei der Elektrolyse liefert die Weinsäure Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sauerstoffgas und Essigsäure.

Bromwasserstoff führt sie in Monobrombernsteinsäure über.

Die Beziehungen der Weinsäure zur Bernsteinsäure, ihr Zerfallen in Essigsäure und Oxalsäure geradeauf, so wie ihre ausgesprochen vieratomige und zweibasische Natur lassen über ihre Structur keinen Zweifel; dieselbe ist die in obiger Structurformel dargestellte. Sie enthält vier Hydroxyle ΘH, von welchen aber nur zwei Carboxylgruppen angehören. In der That ist sie zweibasisch und liefert zwei Reihen von Salzen mit 1 und 2 At. Metall; der Wasserstoff der beiden anderen Hydroxyle kann aber durch Säureradicale (Acetyl, Nitroyl etc.) vertreten werden (vgl. weiter unten).

Vorkommen in der Natur.

Vorkommen. Die Weinsäure gehört zu den im Pflanzenreiche verbreiteteren organischen Säuren und zwar findet sie sich, theils im freien Zustande, theils in der Form saurer weinsaurer Salze, namentlich des Kali- und Kalksalzes im Traubensafte, reichlicher im unreifen als im reifen, in den unreifen Vogelbeeren, den Tamarinden, den Ananas, Gurken, manchen Knollen und Wurzeln u. a. m.

Sie wird immer aus dem Wein, in dem sie natürlich auch enthalten ist, dargestellt, wenn es sich um eine vortheilhafte Gewinnung derselben handelt und zwar aus dem Weinstein, von dem weiter unten die Rede sein wird.

Darstellung.

Darstellung. Der Weinstein, saures weinsaures Kali, wird mit kohlensaurem Kalk gekocht, wobei sich unlöslicher weinsaurer Kalk und lösliches neutrales weinsaures Kali bilden. Die Lösungen des letzteren versetzt man mit Chlorcalcium, wobei sich ebenfalls weinsaurer Kalk abscheidet. Die vereinigten Niederschläge von weinsaurem Kalk werden durch Digestion mit der zur vollständigen Zersetzung hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure zerlegt, der sich abscheidende Gyps wird abfiltrirt und das, freie Weinsäure enthaltende Filtrat, durch Abdampfen zur Krystallisation gebracht.

Theorie der Darstellung.

Die Theorie des Vorganges erläutern nachstehende Formelgleichungen:

I.

$$2(Ɛ_4H_5K\Theta_6) + Ɛa''Ɛ\Theta_3 = Ɛ_4H_4K_2\Theta_6 + Ɛ_4H_4Ɛa''\Theta_6 + Ɛ\Theta_2 + H_2\Theta$$

2 Mol. Weinstein	Kreide	Neutral. weinsaures Kalium	Neutral. weinsaurer Kalk		

II.

$$Ɛ_4H_4K_2\Theta_6 + Ɛa''Cl_2 = Ɛ_4H_4Ɛa''\Theta_6 + 2KCl$$

neutr. weinsaures Kali	Chlorcalcium	neutr. weinsaurer Kalk	Chlorcalcium

III.

$$Ɛ_4H_4Ca''\Theta_6 + H_2S\Theta_4 = Ɛa''S\Theta_4 + Ɛ_4H_6\Theta_6$$

weinsaurer Kalk	Schwefelsäure	schwefelsaurer Kalk	Weinsäure

Weinsäure bildet sich auch bei der Behandlung von Milchzucker, Gummi und Sorbin mit Salpetersäure.

Anwendung der Weinsäure.

Die Weinsäure wird in der Technik und in der Pharmacie mehrfach angewendet. Sie dient in letzterer Beziehung namentlich zur Bereitung säuerlicher Getränke, der Brauselimonade, der Saturationen und der Brausepulver.

Digitized by Google

Weinsaure Salze.

Weinsaure Salze. Die Weinsäure ist eine der stärksten organischen Säuren und bildet mit Basen die weinsauren Salze.

Die weinsauren Salze sind vom theoretischen, wie vom praktischen Gesichtspunkte aus mehrfach interessant.

Die Salze, welche die Weinsäure bildet, sind neutrale, saure und Doppelsalze. Die Weinsäure ist, wie oben näher entwickelt, vieratomig aber zweibasisch. Von diesem Gesichtspunkte kann ihre Formel typisch in nachstehender Weise geschrieben werden:

$$\left.\begin{matrix} h_2 \\ C_4H_2O_2{}^{IV} \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

Die allgemeine Formel der neutralen und sauren Salze ist dann

$$\left.\begin{matrix} h_2 \\ C_4H_2O_2{}^{IV} \\ M_2 \end{matrix}\right\} O_4, \qquad \left.\begin{matrix} h_2 \\ C_4H_2O_2{}^{IV} \\ H.M \end{matrix}\right\} O_4$$

Die Doppelsalze der Weinsäure sind neutrale Salze derselben, in welchen die beiden durch Metalle vertretbaren Wasserstoffatome durch zwei verschiedene einwerthige Metalle, oder metallähnliche einwerthige Atomgruppen ersetzt sind.

Die weinsauren Salze sind zum grossen Theil krystallisirbar. Leicht löslich in Wasser sind nur die neutralen Salze der Alkalien; in Natron- oder Kalilauge lösen sich meistentheils auch die in Wasser unlöslichen auf. Ihre verdünnten wässerigen Lösungen sind zum Schimmeln geneigt. Wie die freie Weinsäure, so lenken auch die wässerigen Lösungen der weinsauren Salze die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts ab. Bei der trocknen Destillation geben sie ähnliche Producte wie die freie Weinsäure.

Von den weinsauren Salzen heben wir nachstehende hervor, die mehr oder weniger ausgedehnte techniche und ärztliche Anwendung finden:

Neutrales weinsaures Kali
Kali tartaricum. Tartarus tartarisatus

$$\left\{\begin{matrix} CO(OK) \\ C_2H_2(OH)_2 \\ CO(OK) \end{matrix}\right.$$

Neutrales weinsaures Kali.

Krystallisirt in wasserhellen Säulen des monoklinorhombischen Systems, die hemiëdrisch ausgebildet sind; dieselben schmecken bitterlich-salzig, lösen sich in Wasser leicht, in Weingeist schwieriger auf. Alle Säuren und namentlich Weinsäure, scheiden aus der Lösung des Salzes saures weinsaures Kali ab, daher man das Salz zur Entsäuerung der Weine vorgeschlagen hat.

Auch als Arzneimittel wird es gebraucht.

Man erhält dieses Salz durch Neutralisation des sauren weinsteinsauren Kalis mit kohlensaurem Kali.

Saures weinsaures Kali. Weinstein
Kali bitartaricum. Tartarus depuratus
Cremor Tartari

$$\left\{\begin{matrix} CO(OK) \\ C_2H_2(OH)_2 \\ CO(OH) \end{matrix}\right.$$

Harte, weisse, halbdurchsichtige, angenehm säuerlich schmeckende, mono-

Digitized by Google

klinometrische Krystalle; nur schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich, unlöslich in Alkohol. Auf der Schwerlöslichkeit dieses Salzes beruht es, dass, wenn man zur Auflösung eines Kalisalzes, wenn dieselbe nicht zu verdünnt ist, Weinsäure setzt, sich sogleich, oder nach einiger Zeit, rascher beim Schütteln, ein weisser krystallinischer Niederschlag von saurem weinsaurem Kali bildet, dessen Entstehung für Kalisalze charakteristisch ist und in der analytischen Chemie zur Erkennung der Kalisalze dient. Beim Erhitzen verbrennt der Weinstein mit dem Geruche nach verbranntem Zucker und Hinterlassung einer Kohle, aus der Wasser reines kohlensaures Kali auszieht. Hierauf beruht eine Darstellung reinen kohlensauren Kalis (*Kali carbonicum e Tartaro*). Der schwarze Fluss, ein Reductionsmittel der Metallurgen, ist verkohlter Weinstein: ein Gemenge von Kohle und kohlensaurem Kali. Der weisse Fluss, ebenfalls ein Reductionsmittel, wird durch Verbrennung des Weinsteins unter Zusatz von Salpeter erhalten und ist im Wesentlichen kohlensaures Kali. Der Weinstein findet auch als Arzneimittel Anwendung.

Saures weinsaures Kali.

Schwarzer und weisser Fluss.

Vorkommen und Darstellung. Das saure weinsaure Kali ist ein Bestandtheil vieler säuerlichen Früchte und Pflanzensäfte, insbesondere aber des Traubensaftes, aus welchem es in den Wein übergeht und hier sich in dem Maasse, als beim Lagern desselben der Alkoholgehalt zunimmt, in Gestalt brauner Krusten an der Innenseite der Weinfässer absetzt. Dies ist der rohe Weinstein, der als solcher in den Handel gebracht und in den Gewerben vielfach verwendet wird. Durch wiederholtes Umkrystallisiren wird daraus der reine Weinstein gewonnen.

Vorkommen und Darstellung des Weinsteins.

Neutraler weinsaurer Kalk: $C_4H_4Ca''O_6 + 4H_2O$. Weinsäure giebt mit Chlorcalcium und Kalkwasser einen krystallinischen Niederschlag von neutralem weinsaurem Kalk, der in Wasser kaum, in Säuren aber leicht löslich ist. Auch in Salmiak ist er löslich, nach einigem Stehen der Lösung scheidet er sich wieder zum Theil aus. In kalter Kalilauge ist der weinsaure Kalk ebenfalls leicht löslich, kocht man aber die Lösung, so scheidet sich der weinsaure Kalk als eine gallertige Masse aus. Dieses Verhalten des Kalksalzes ist charakteristisch für die Weinsäure, es dient zur Unterscheidung derselben von anderen organischen Säuren.

Neutraler weinsaurer Kalk.

Weinsaure Doppelsalze.

Weinsaure Doppelsalze

Weinsaures Kali-Natron
Tartarus natronatus
Seignettesalz

$$\left\{\begin{array}{l} CO(OK) \\ C_2H_2(OH)_2 \\ CO(ONa) \end{array}\right.$$

Weinsaures Kali-Natron (Seignettesalz).

Grosse, schöne, wasserhelle, wohlausgebildete, rhombische, hemiedrisch ausgebildete Säulen von bitterlich-salzigem Geschmack, sehr leicht in Wasser löslich.

Wird durch Neutralisation des Weinsteins mit kohlensaurem Natron erhalten und findet in der Medicin Anwendung.

Weinsaures Kali-Ammoniak
Tartarus ammoniatus

$$\left\{\begin{array}{l} CO(OK) \\ C_2H_2(OH)_2 \\ CO(ONH_4) \end{array}\right.$$

Weinsaures Kali-Ammoniak.

Grosse monoklinometrische, in Wasser leicht lösliche Krystalle, die an der Luft Ammoniak verlieren.

Weinsaures Antimonoxyd-Kali
Brechweinstein, *Tartarus stibiatus*
Tartarus emeticus

$$\left\{\begin{array}{l} CO(OK) \\ C_2H_2(OH)_2 \\ CO(OSbO) \end{array}\right.$$

Weinsaures Antimonoxyd-Kali (Brechweinstein).

Farblose, glänzende, zuweilen (fabrikmässig dargestellt) sehr grosse rhombische Octaëder, die an der Luft allmählich ihr Krystallwasser verlieren, undurchsichtig werden und zu einem weissen Pulver zerfallen. Die Krystalle lösen sich in 15 Thln. kalten und in 2 Thln. kochenden Wassers. Die Lösung besitzt einen metallisch-ekelhaften Geschmack und wirkt brechenerregend. Baryt-, Strontian-, Kalk-, Blei- und Silbersalze fällen Doppelsalze, in welchen das Kalium durch Baryum, Strontium u. s. w. ersetzt ist.

Bei 200° C. verliert der Brechweinstein 1 Mol. Wasser. Das Salz hat dann die Formel:

$$\left.\begin{array}{c} C_4H_2O_2{}^{IV} \\ K\,.\,Sb''' \end{array}\right\} O_4$$

Bei dem Auflösen in Wasser erhält man aber wieder unveränderten Brechweinstein.

In grösseren Gaben ist der Brechweinstein ein heftiges Gift; in kleineren stellt er ein sehr häufig angewandtes Arzneimittel (je nach der Dosis ***Emeticum*** oder ***Diaphoreticum***) dar.

Der Brechweinstein wird durch Kochen des gereinigten Weinsteins mit Antimonoxyd dargestellt.

Im Brechweinstein muss, als 1 Atom Wasserstoff vertretend, das einwerthige hypothetische Radical SbO' (Antimonyl) angenommen werden, während im bei 200° C. getrockneten, wie die obenstehende Formel lehrt, das dreiwerthige Antimon in der That als dreiwerthiges Element fungirt und 3 Atome H substituirt.

Verbindungen des Weinsteins mit Antimonsäure, Arsensäure, arseniger Säure und Borsäure.

Wenn man Eisenoxydhydrat, Borsäure, Antimonsäure, Arsensäure, Arsenige Säure auf Weinstein einwirken lässt, so erhält man unter geeigneten Bedingungen krystallisirbare Verbindungen, deren Constitution aber noch nicht genau erkannt ist. Der Boraxweinstein, erhalten durch Abdampfen von Borsäure mit Weinstein und der Tartarus ferratus, dargestellt durch Digestion von Eisenoxydhydrat mit Weinstein, pharmaceutische Präparate, enthalten als wesentlichen Bestandtheil derartige Verbindungen.

Von sonstigen Derivaten der Weinsäure sind auch mehrere Aether und Aethersäuren dargestellt, so der Weinsäure-Methyl- und Aethyläther, die Methyl-, Aethyl- und Amylweinsäure; doch sind alle diese Substanzen nur sehr unvollkommen studirt und von keinem besonderen theoretischen oder praktischen Interesse.

Behandelt man Weinsäure-Aethyläther mit Acetylchlorür, so erhält man

Diacetylo-weinsäure-Aethyläther.

Diacetyloweinsäure-Aethyläther $\left\{\begin{array}{l} CO(OC_2H_5) \\ C_2H_2(OC_2H_3O)_2 \\ CO(OC_2H_5) \end{array}\right.$

in wasserklaren, stark lichtbrechenden Krystallen.

Die Bildung dieser Verbindung ist von theoretischem Interesse, weil sie beweist, dass die Weinsäure ausser 2 positiven H-Atomen noch 2 negative enthält, d. h. solche, welche durch Säureradicale leicht vertreten werden können, dass sie hiermit eine vieratomige aber zweibasische Säure ist.

Digitized by Google

Denselben Beweis liefert die

$$\text{Nitroweinsäure} \left\{\begin{array}{l} CO(OH) \\ C_2H_2(ONO_2)_2 \\ CO(OH) \end{array}\right.$$

die durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf Weinsäure dargestellt wird, lange Nadeln darstellt, aber sehr unbeständig ist und schon in wässeriger Lösung, sich selbst überlassen, unter Freiwerden von Stickoxyd und Kohlensäure in eine neue Säure, die Tartronsäure, $C_3H_4O_5$, übergeht, die grosse Krystalle bildet und dreiatomig-zweibasisch erscheint. Beim Erhitzen auf 180° C. verwandelt sie sich in Glycolsäureanhydrid oder Glycolid.

Nitroweinsäure.

Tartronsäure.

Von weiteren Derivaten der Weinsäure sind Tartramid und Tartraminsäure dargestellt. Endlich dürfte dazu die S. 347 beschriebene Desoxalsäure zählen, für deren Formel $\left.\begin{array}{c} CO'' \\ C_4H_2O_2^{iv} \\ H_4 \end{array}\right\}O_5$, ihr Zerfallen in Traubensäure und Kohlensäure geltend gemacht werden kann.

Traubensäure.

Syn. Paraweinsäure, Vogesensäure.

Diese mit der Weinsäure isomere und auch sonst zu ihr in sehr naher Beziehung stehende Säure wurde einigemal bei der fabrikmässigen Darstellung der Weinsäure aus gewissen Sorten rohen, namentlich italienischen Weinsteins gewonnen, ist aber in geringer Menge in den meisten rohen Weinsteinsorten enthalten.

Traubensäure.

Die Traubensäure bildet rhombische Krystalle des triklinometrischen Systems und hält dann 1 Mol. Krystallwasser, welches sie beim Erhitzen auf 100° C. verliert. Von der Weinsäure unterscheidet sie sich vorzugsweise durch eine geringere Löslichkeit in kaltem Wasser, dadurch, dass ihre wässerige Lösung optisch unwirksam ist, sonach kein Drehungsvermögen für den polarisirten Lichtstrahl besitzt und dass sie durch Kalksalze gefällt wird, während freie Weinsäure Kalksalze nicht fällt. Der traubensaure Kalk ist in Salmiak unlöslich. In höherer Temperatur verhält sich die Traubensäure ähnlich der Weinsäure und auch ihre Salze zeigen mit den weinsauren Salzen die vollkommenste Uebereinstimmung. Sie lassen sich von den weinsauren Salzen nur dadurch unterscheiden, dass ihre Lösungen optisch unwirksam sind und ihre Krystalle nie hemiëdrisch ausgebildete Flächen zeigen.

Die Traubensäure unterscheidet sich von der Weinsäure dadurch, dass sie in Wasser schwieriger löslich, optisch unwirksam ist und dass sie Kalksalze fällt.

Ebenso sind auch die aus Traubensäure dargestellten Amide optisch unwirksam und zeigen von den Amiden der Weinsäure abweichende Krystallform.

Das Studium der optischen Eigenschaften organischer Körper und der krystallonomischen Verhältnisse hat bei der Traubensäure zu sehr merkwürdigen Entdeckungen geführt, die nicht nur auf die Natur der Traubensäure selbst helles Licht werfen, sondern denen ein allgemeines Gesetz des polaren Zustandes, oder besser der polaren Ausgleichung der Materie zu Grunde zu liegen scheint, welches zwar noch verschleiert

Digitized by Google

ist, aber vielleicht auch in den allotropischen Zuständen der Elemente seinen Ausdruck findet.

Zerlegung der Traubensäure in Weinsäure und Antiweinsäure.

Die Traubensäure lässt sich nämlich in gewöhnliche Weinsäure und in eine Säure zerlegen, welche nicht nur allein dieselbe Zusammensetzung besitzt wie die Weinsäure und Traubensäure, sondern sich von der Weinsäure auch durch die chemischen Eigenschaften und die Zusammensetzung ihrer Salze, durch ihre Löslichkeit, ihr specifisches Gewicht, ihr Verhalten in der Hitze und gegen andere Reagentien nicht im geringsten unterscheidet. Die Weinsäure und diese andere Säure, ihre Zwillingsschwester, die wir

Antiweinsäure,

Syn. Linksweinsäure,

nennen, zeigen nachstehende Differenzen:

Merkwürdige Gegensätze der Weinsäure und Antiweinsäure.

Beide Säuren und ihre Salze krystallisiren in denselben Krystallformen mit hemiëdrisch ausgebildeten Endflächen, aber in der Art, dass bei der Weinsäure gerade diejenigen Flächen fehlen, welche bei der Antiweinsäure ausgebildet sind und umgekehrt, so dass die einen Krystalle genau das Spiegelbild der anderen sind. Am Besten versinnlicht man dieses Verhältniss durch den Vergleich der Krystalle des weinsauren und antiweinsauren Ammoniaknatrons, deren Abbildung Fig. 6 und 7 wir Strecker's Lehrbuch entlehnen.

Fig. 6.

Fig. 7.

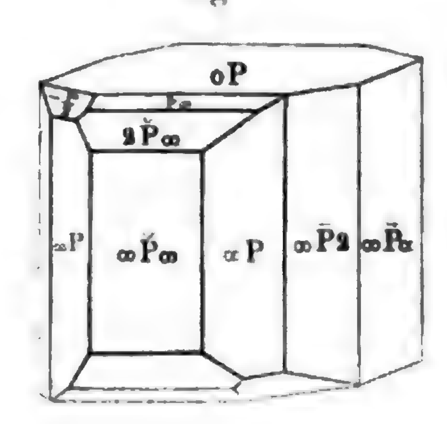


Fig. 6 stellt einen Krystall von weinsaurem Ammoniaknatron, Fig. 7 einen solchen von antiweinsaurem Ammoniaknatron dar. Man bemerkt leicht, dass in Fig. 6 die hemiëdrische, besonders charakteristische Fläche $+\frac{P}{2}$ sich rechts vom Beobachter befindet, während, natürlich wenn beide Krystalle genau gleich gestellt sind, in Fig. 7 die gleiche hemiëdrische Fläche $-\frac{P}{2}$ links vom Beobachter liegt.

Die wässerige Lösung der aus den Krystallen der Fig. 6 abgeschiedenen Weinsäure dreht die Polarisationsebene des Lichtes, wie oben erwähnt wurde, nach rechts $[a] = + 9^{0} 6'$, die Lösung der aus den Kry-

Digitized by Google

stallen der Fig. 7 abgeschiedenen Antiweinsäure dreht sie nach links und zwar genau ebenso stark nach links, wie die Weinsäure nach rechts [a] = — 9°6′.

Beide Säuren zeigen Pyroelektricität, die positive Elektricität zeigt sich aber immer an der Seite der Krystalle, an welcher sich die hemiëdrischen Flächen befinden, also bei beiden Säuren an den entgegengesetzten Seiten.

Bringen wir endlich Weinsäure und Antiweinsäure, oder ihre Salze in wässeriger Lösung zusammen, so vereinigen sie sich wieder zu Traubensäure oder traubensauren Salzen.

Man kann demnach dieses Verhältniss so auffassen, dass man die Traubensäure als eine Verbindung bezeichnet, in der die polaren Eigenschaften der Weinsäure und Antiweinsäure ausgeglichen sind. Man kann sagen, die Weinsäure sei positive, die Antiweinsäure negative und die Traubensäure inactive Weinsäure, entstanden aus der Vereinigung der beiden entgegengesetzt activen Modalitäten.

Diese merkwürdigen Beziehungen der Traubensäure hat man zunächst bei der Untersuchung des traubensauren Ammoniak-Natrons erkannt. Dieses Salz zerfällt nämlich beim Abdampfen seiner Lösung in die Salze der Weinsäure und Antiweinsäure, demnach in zwei Arten von Krystallen, von denen die einen genau das Spiegelbild der anderen sind, von denen die einen gewöhnliche Weinsäure, die anderen dagegen Antiweinsäure enthalten, von denen endlich die einen die Polarisationsebene nach rechts, die anderen nach links ablenken.

Auch bei den Amiden der Weinsäure und Antiweinsäure zeigt sich dieser Gegensatz; beide zeigen entgegengesetzte Hemiëdrie und wirken circumpolarisirend, aber entgegengesetzt.

Die Traubensäure kann künstlich dargestellt werden

Die Traubensäure kann auch künstlich dargestellt werden, und zwar aus dem weinsauren Cinchonin. Wird dieses Salz nämlich bis zu einem gewissen Grade erhitzt, so verwandelt sich ein Theil der Weinsäure in Antiweinsäure, so dass man aus dem erhitzten Salz Traubensäure gewinnen kann. Auch beim Erwärmen des Weinsäureäthers geht eine ähnliche Veränderung vor sich, so wie man auch aus der Desoxalsäure durch Erhitzen Traubensäure erhält.

Durch Fermente geht die Traubensäure in Antiweinsäure über, indem dabei die Rechtsweinsäure zersetzt wird, während die Linksweinsäure unverändert bleibt.

Isomere der Säuren: $C_4H_6O_6$.

Isomere der Säuren: $C_4H_6O_6$. Ausser den nun abgehandelten isomeren Säuren: der Rechtsweinsäure, Links- (Anti-) weinsäure und Traubensäure, sind noch mehrere optisch-inactive Weinsäuren bekannt, die man auf verschiedene Weise erhält und von denen es nicht entschieden ist, ob sie unter sich identisch sind. Es gehören hierher eine optisch-inactive Weinsäure, die man bei der Behandlung von Dibrombernsteinsäure mit Silberoxyd und Wasser erhält, eine damit wahrscheinlich identische, durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf

Glyoxal dargestellte, eine durch mehrstündiges Erhitzen von traubensaurem, oder rechtsweinsaurem Cinchonin dargestellte, eine aus Sorbit und Salpetersäure erhaltene, endlich zwei als Citra- und Itaweinsäure bezeichnete Säuren, welche durch Substitution von Cl durch OH in zwei, durch Addition von Unterchlorigsäurehydrat zu Citracon- und Itaconsäure erhaltenen Säuren entstehen sollen.

Brenztraubensäure: $\left.\begin{matrix}C_3H_3O_2{}'\\H\end{matrix}\right\}O$ oder $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO\\CO(OH)\end{matrix}\right.$.

Brenztraubensäure.

Bei der trockenen Destillation der Traubensäure, oder auch der Weinsäure bildet sich unter anderen Producten Brenztraubensäure, eine der Essigsäure ähnlich riechende Flüssigkeit, die sich aber bei weiterem Erhitzen theilweise weiter zersetzt. Sie zerfällt nämlich dabei in Brenzweinsäure und Kohlensäure. Die Säure ist einbasisch und bildet Salze, die ohne Anwendung von Wärme dargestellt, krystallisirt erhalten werden, beim Abdampfen in der Wärme dagegen als amorphe gummiartige Massen zurückbleiben.

Wie obige Structurformel andeutet, ist die Brenztraubensäure der Glyoxalsäure wahrscheinlich homolog.

Durch Reduction mittelst Jodwasserstoffs geht sie in Milchsäure über. Jodwasserstoff erzeugt ebenfalls Milchsäure, dann Propionsäure.

Citronensäure.

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4O_3{}^{IV}\\H_4\end{matrix}\right\}O_4 \qquad\qquad C_3H_4(OH)'''\left\{\begin{matrix}CO(OH)\\CO(OH)\\CO(OH)\end{matrix}\right.$$

Typenformel. Structurformel.

Wie aus der gegebenen Structurformel hervorgeht, ist die Citronensäure eine Tricarbonsäure, d. h. sie enthält die Carboxylgruppe drei Mal, ausserdem aber noch ein, an einen Kohlenwasserstoff: C_3H_4, gebundenes Hydroxyl. Die Structur aber eben dieses Kohlenwasserstoffes, C_3H_4, ist nicht ermittelt.

Citronensäure.

Grosse, rhombische Krystalle, die an der Luft unter Verlust von 1 Mol. Krystallwasser verwittern und beim Erhitzen auf 100°C. ihr Krystallwasser verlieren. Die Citronensäure schmeckt und reagirt stark sauer, löst sich in Wasser, Alkohol, nicht in Aether und treibt die Kohlensäure aus den kohlensauren Salzen aus. Die wässerige Lösung der Citronensäure schimmelt leicht und enthält dann Essigsäure.

Umsetzung der Citronensäure in Aconitsäure

Beim Erhitzen erleidet sie eine Reihe von Veränderungen, in Folge deren mehrere Säuren entstehen. Beim Erwärmen bis auf 175°C. entwickelt sich Aceton und Kohlenoxyd, der Rückstand besteht aus Aconitsäure:

$$\underset{\text{Citronensäure}}{C_6H_8O_7} - H_2O = \underset{\text{Aconitsäure}}{C_6H_6O_6}$$

Digitized by Google

Bei stärkerem Erhitzen bilden sich Kohlensäure, Kohlenoxyd und Aceton und es gehen tiefer greifende Zersetzungen vor sich, in Folge deren **Itaconsäure** und **Citraconsäureanhydrid** entstehen: und Itaconsäure,

$$\underset{\text{Aconitsäure}}{C_6H_6\Theta_6} - C\Theta_2 = \underset{\text{Itaconsäure}}{C_5H_6\Theta_4}$$

$$\underset{\text{Itaconsäure}}{C_5H_6\Theta_4} - H_2\Theta = \underset{\text{Citraconsäureanhydrid}}{C_5H_4\Theta_3}$$

Mit Kalkhydrat geschmolzen, wird die Citronensäure in **Oxalsäure** und **Essigsäure** zerlegt: in Oxalsäure und Essigsäure.

$$\underset{\text{Citronensäure}}{C_6H_8\Theta_7} + H_2\Theta = \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2\Theta_4} + \underset{\text{Essigsäure}}{2(C_2H_4\Theta_2)}$$

Concentrirte Salpetersäure verwandelt sie ebenfalls in Oxalsäure und Essigsäure. Concentrirte Schwefelsäure liefert unter Entwickelung von schwefliger Säure ebenfalls Kohlensäure, Kohlenoxyd, Aceton und eine nicht näher studirte Sulfonsäure.

Vorkommen. Die Citronensäure ist eine im Pflanzenreiche ziemlich verbreitete Säure. Frei findet sie sich in den Citronen und einigen anderen sauren Früchten, wie den Stachelbeeren, Johannisbeeren, Vogelbeeren; an Basen gebunden in den Knollen von *Helianthus tuberosus*, den Runkelrüben, der Krappwurzel und anderen Wurzeln. Gewöhnlich wird sie im Pflanzenreiche von Aepfelsäure und Weinsäure begleitet. Vorkommen.

Darstellung. Wegen ihrer mannigfachen Anwendung wird die Citronensäure im Grossen dargestellt und zwar aus den Citronen. Man neutralisirt den ausgepressten Saft derselben mit kohlensaurem Kalk und zerlegt den sich dabei ausscheidenden kohlensauren Kalk durch verdünnte Schwefelsäure. Man filtrirt den gebildeten Gyps ab und dampft die Lösung zur Krystallisation ab, wobei die Citronensäure in grossen Krystallen anschiesst. Darstellung.

Die Citronensäure findet in der Färberei, namentlich in der Kattundruckerei als Aetzmittel (*enlevage*), ausserdem zur Bereitung der gewöhnlichen Brauselimonade, ferner in der Medicin zur Bereitung der Brausepulver und Saturationen Anwendung. Anwendung.

Citronensaure Salze. Die Citronensäure ist eine **vieratomige dreibasische** Säure, sie bildet daher **drei Reihen** von Salzen, deren allgemeine Formeln: Citronensaure Salze.

$$\underset{\text{neutrale Salze}}{\left.\begin{matrix} h \\ C_6H_4\Theta_3^{\,\text{IV}} \\ M_3 \end{matrix}\right\}\Theta_4} \qquad \underset{\text{saure Salze}}{\left.\begin{matrix} h \\ C_6H_4\Theta_3^{\,\text{IV}} \\ H\,.\,M_2 \end{matrix}\right\}\Theta_4} \qquad \underset{\text{saure Salze}}{\left.\begin{matrix} h \\ C_6H_4\Theta_3^{\,\text{IV}} \\ H_2M \end{matrix}\right\}\Theta_4}$$

typisch geschrieben werden können.

Von den neutralen Salzen sind hauptsächlich die citronensauren Alkalien in Wasser löslich, von den sauren sind die meisten Salze in Wasser löslich. Die wässerigen Lösungen der citronsauren Salze zersetzen sich von selbst unter Schimmelbildung. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure entwickeln sie Kohlenoxydgas und Essigsäure.

Digitized by Google

Die Auflösungen der freien Citronensäure, oder der citronensauren Alkalien werden in der Kälte durch Kalksalze nicht gefällt; beim Kochen aber entsteht ein Niederschlag von citronensaurem Kalk, der unlöslich in Kali und schwer löslich in Ammoniaksalzen ist.

Auch verschiedene Aether der Citronensäure sind dargestellt.

Behandelt man neutralen Citronensäure-Aethyläther mit Acetylchlorür, so erhält man den

Acetylocitronensäure-Aethyläther
$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ C_6H_4O_3{}^{IV} \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix}\right\} O_4$$

eine Verbindung, deren Existenz als Beweis dafür angesehen wird, dass die Citronensäure in der That ausser den drei positiven durch Metalle vertretbaren H-Atomen noch ein viertes negatives enthält, somit eine vieratomige Säure ist.

Acetylocitronensäure-Aethyläther.

Die Ammoniakderivate der Citronensäure sind sehr wenig studirt.

Wasserstoffärmere (ungesättigte) Säuren, in naher Beziehung zur Aepfelsäure, Weinsäure und Citronensäure stehend.

Fumarsäure.

Syn. Flechtensäure. Boletsäure.

$$\left.\begin{matrix} C_4H_2O_2{}'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

Typenformel.

$$\left\{\begin{matrix} CO(OH) \\ CH \\ CH \\ CO(OH) \end{matrix}\right.$$

Structurformel.

Wie aus obiger Structurformel hervorgeht, ist die Fumarsäure eine Dicarbonsäure, d. h. zweibasisch; sie ist zugleich zweiatomig. Sie enthält ausserdem an den mittleren Kohlenstoffatomen zwei ungesättigte Affinitäten, womit ihr Verhalten im Einklange steht.

Fumarsäure verwandelt sich beim Erhitzen in die isomere Maleïnsäure und diese kann wieder in Fumarsäure übergeführt werden.

Breite, gestreifte, sehr sauer schmeckende Prismen, in Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich; beim Erhitzen auf 200° C. verflüchtigt sie sich, ohne vorher zu schmelzen und verwandelt sich dabei in eine Säure, die zwar gleiche Zusammensetzung, aber andere Eigenschaften zeigt, wie die Fumarsäure und daher auch einen anderen Namen, den Namen Maleïnsäure erhalten hat. Diese geht bei 160° C. in Maleïnsäureanhydrid über. Wird die Maleïnsäure längere Zeit auf 130° C. erhitzt, so verwandelt sie sich wieder in gewöhnliche Fumarsäure. Dieselbe Umwandlung erleidet sie, wenn sie in zugeschmolzenem Rohre mit Jodwasserstoff erhitzt wird. Diese beiden Säuren lassen sich also willkürlich ineinander überführen. Die Fumarsäure ist optisch unwirksam.

Bei der Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser nimmt die Fumarsäure 2 At. H auf und geht in Bernsteinsäure über:

Digitized by Google

$$C_4H_4O_4 + 2H = C_4H_6O_4$$
Fumarsäure Bernsteinsäure

Mit Brom zusammengebracht, nimmt sie direct 2 At. Br auf und verwandelt sich in Dibrombernsteinsäure:

$$C_4H_4O_4 + 2Br = C_4H_4Br_2O_4$$
Fumarsäure Dibrombernsteinsäure

Auch durch Fermente wird die Fumarsäure in Bernsteinsäure verwandelt.

Bei der Elektrolyse liefern Fumarsäure und Maleïnsäure am + Pole Acetylen: C_2H_2, Kohlensäure und Wasserstoffgas, am — Pole Bernsteinsäure.

Fumarsaure Salze.

Die Fumarsäure bildet als eine zweibasische Säure zwei Reihen von Salzen: neutrale und saure. Das in Wasser unlösliche neutrale Silbersalz explodirt beim Erhitzen wie Schiesspulver. Wegen der Unlöslichkeit dieses Salzes entsteht auch noch in sehr verdünnten Fumarsäurelösungen durch Silbersalze ein Niederschlag.

Vorkommen.

Vorkommen und Bildung. Die Fumarsäure ist eine im Pflanzenreiche ziemlich verbreitete Säure. Sie ist nachgewiesen in *Fumaria officinalis* und anderen Fumariaarten, in *Corydalis bulbosa*, in vielen Flechten (daher der Name Flechtensäure), in *Glaucium luteum* und mehreren Pilzen, namentlich den Champignons.

Künstlich erhält man sie durch Erhitzen der Aepfelsäure auf 160° C. Weitere Derivate.

Künstlich erhält man sie durch Erhitzen der Aepfelsäure auf 150° C., vgl. S. 361.

Von sonstigen Derivaten der Fumarsäure sind dargestellt:

Fumarsäureanhydrid	Fumarylchlorid	Fumaramid
$C_4H_2O_2''\}O$	$\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2''\\Cl_2\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$

Das Fumarylchlorid verbindet sich ebenfalls direct mit 2 At. Brom und liefert Dibromsuccinylchlorid, welches mit Wasser in Dibrombernsteinsäure und Salzsäure zerfällt.

Maleïnsäure.

Maleïnsäure. Diese der Fumarsäure isomere und ebenfalls zweibasisch-zweiatomige Säure krystallisirt in farblosen Säulen, ist leicht löslich in Wasser, auch in Alkohol und Aether und verwandelt sich beim Erhitzen auf 160° C. in Maleïnsäureanhydrid, welches bei 196° C. siedet und überdestillirt. Das Maleïnsäureanhydrid verbindet sich direct mit 2 At. Br und liefert Dibrombernsteinsäureanhydrid. Durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht sie ebenfalls in Bernsteinsäure über, und liefert mit Brom Dibrombernsteinsäure. Daneben liefert die Maleïnsäure aber noch eine isomere Säure: die Isodibrombernsteinsäure.

Wird dibrombernsteinsaurer Baryt in wässeriger Lösung gekocht, so scheidet sich etwas weinsaurer Baryt aus und es bleibt das Barytsalz der

Digitized by Google

Monobrommaleïnsäure, $Є_4H_3BrΘ_4$, in Lösung. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Dibrombernsteinsäure}}{Є_4H_4Br_2Θ_4} = \underset{\text{Monobrommaleïnsäure}}{Є_4H_3BrΘ_4} + HBr$$

Die **Isodibrombernsteinsäure** liefert beim Erhitzen Isobrommaleïnsäure. Es gehen demnach die Isomerien durchweg parallel.

Die Maleïnsäure entsteht beim Erhitzen der **Aepfelsäure** und Fumarsäure auf 200° C. Wie die beiden letzteren Säuren ineinander verwandelt werden können, wurde bereits oben angegeben.

Theoretisches.

Fumarsäure und Maleïnsäure sind *isomer*; sie sind beide zweiatomig und zweibasisch, d. h. sie enthalten ausser den zwei Hydroxylen der Carboxylgruppen kein weiteres Hydroxyl; beide Säuren haben zwei ungesättigte Verwandtschaftseinheiten. Beide Säuren endlich liefern bei der Elektrolyse am positiven Pole *Acetylen*: $Є_2H_2$. Daraus folgt, dass sie zwei $ЄΘ(ΘH)$ mit dem Kohlenwasserstoff $Є_2H_2$ verbunden enthalten. Die Isomerie kann also nur in der verschiedenen Structur von $Є_2H_2$ begründet sein. Die Fumarsäure liefert nun Dibrombernsteinsäure, die Maleïnsäure aber Isodibrombernsteinsäure, die erhitzt in Isobrommaleïnsäure übergeht. Machen wir die wahrscheinlichste Unterstellung, die Structurformel der Dibrombernsteinsäure sei $\left\{\begin{array}{l} ЄΘ(ΘH) \\ ЄHBr \\ ЄHBr \\ ЄΘ(ΘH) \end{array}\right.$, so bleibt für die Isodibrombernsteinsäure nur die Structurformel $\left\{\begin{array}{l} ЄΘ(ΘH) \\ ЄH_2 \\ ЄBr_2 \\ ЄΘ(ΘH) \end{array}\right.$ übrig und die Structurformeln der Fumarsäure und der isomeren Maleïnsäure wären dann folgende:

$$\underset{\text{Fumarsäure}}{\left\{\begin{array}{l} ЄΘ(ΘH) \\ ЄH\,. \\ ЄH\,. \\ ЄΘ(ΘH) \end{array}\right.} \qquad\qquad \underset{\text{Maleïnsäure}}{\left\{\begin{array}{l} ЄΘ(ΘH) \\ ЄH_2 \\ Є\,.\,. \\ ЄΘ(ΘH) \end{array}\right.}$$

worin die Punkte die ungesättigten Affinitäten bezeichnen.

Citraconsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure.

Citraconsäure. Itaconsäure. Mesaconsäure: $Є_5H_6Θ_4$ oder $\left.\begin{array}{r} Є_5H_4Θ_2'' \\ H_2 \end{array}\right\}Θ_2$, sind drei isomere und mit der Fumarsäure und Maleïnsäure wahrscheinlich homologe Säuren, von welchen die beiden ersteren gemeinschaftlich bei der trockenen Destillation der Citronensäure gebildet werden, während die letztere bei der Behandlung der Citraconsäure mit verdünnter Salpetersäure entsteht. Alle drei besitzen zwei ungesättigte Affinitäten und sind *zweiatomig* und *zweibasisch*.

Citraconsäure.

Die **Citraconsäure** krystallisirt in farblosen, vierseitigen, in Wasser leicht löslichen Säulen, die bei 80° C. schmelzen und bei stärkerem Erhitzen in Citraconsäureanhydrid übergehen. Die Säure ist zweibasisch, und bildet mit Basen zwei Reihen von Salzen.

Digitized by Google

Itaconsäure.

Die **Itaconsäure** entsteht bei der trockenen Destillation der Citronensäure, aber auch, wenn Citraconsäure längere Zeit auf 100° C. erwärmt wird. Sie unterscheidet sich von der Citraconsäure durch ihre Krystallform (Rhombenoctaëder) und durch ihre geringere Löslichkeit in Wasser. In höherer Temperatur schmilzt sie zuerst und geht dann in Citraconsäureanhydrid über. Auch diese Säure ist zweibasisch.

Mesaconsäure.

Die **Mesaconsäure** krystallisirt in feinen glänzenden Nadeln, die in kaltem Wasser schwer löslich sind, bei 208° C. schmelzen und in höherer Temperatur sublimiren. Die Säure ist ebenfalls zweibasisch.

Nahe Beziehung dieser Säuren zur Brenzweinsäure.

Bei der Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser nehmen alle drei Säuren direct 2 At. H auf und verwandeln sich in **Brenzweinsäure**:

$$\mathrm{C_5H_6\Theta_4} + 2\,\mathrm{H} = \mathrm{C_5H_8\Theta_4}$$

Citraconsäure / Itaconsäure / Mesaconsäure — Brenzweinsäure

Dieselbe Verwandlung erleiden sie beim Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 150° C.

Alle drei Säuren vereinigen sich ferner direct mit 2 At. Brom und liefern drei isomere Säuren von der Formel der **Dibrombrenzweinsäure**, $\mathrm{C_5H_6Br_2\Theta_4}$, welche aber in ihren Eigenschaften wesentliche Unterschiede darbieten. Man hat diese Säuren **Citra-, Ita- und Mesadibrombrenzweinsäure** genannt.

Behandelt man diese bromhaltigen Säuren mit Natriumamalgam, so wird das Brom eliminirt, H tritt an seine Stelle und man erhält aus diesen drei verschiedenen Säuren eine und dieselbe Brenzweinsäure.

Die Itadibrombrenzweinsäure liefert mit kohlensaurem Natron gekocht, unter Bildung von Bromnatrium eine neue Säure, die

Aconsäure.

Aconsäure, $\mathrm{C_5H_4\Theta_4}$. Dieselbe stellt in Wasser leicht lösliche Krystalle dar; sie ist einbasisch und giebt mit 1 At. Metall krystallisirbare in Wasser lösliche Salze.

Citra- und Mesa-Dibrombrenzweinsäure zerfallen beim Kochen mit Basen in Kohlensäure, Bromwasserstoff und **Monobromcrotonsäure** (vgl. S. 265) nach der Formelgleichung:

$$\mathrm{C_5H_6Br_2\Theta_4} = \mathrm{C_4H_5Br\Theta_2} + \mathrm{C\Theta_2} + \mathrm{HBr}$$

Citradibrombrenzweinsäure / Mesadibrombrenzweinsäure — Monobromcrotonsäure

Structur dieser Säuren.

Citraconsäure, Itaconsäure und Mesaconsäure enthalten zwei Mal die Carboxylgruppe $\mathrm{C\Theta_2H}$, verbunden mit dem Kohlenwasserstoff $\mathrm{C_3H_4}$; alle drei besitzen zwei ungesättigte Affinitäten, die sich auf diesen Kohlenwasserstoff vertheilen müssen; die verschiedene Structur des letzteren, die verschiedene Vertheilung der vier H-Atome an den drei Kohlenwasserstoffatomen muss die Verschiedenheit der Structur bedingen. Es sind zunächst folgende Isomeriefälle möglich:

$$\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C\Theta(\Theta H)}\\ \mathrm{CH\,.}\\ \mathrm{CH_2}\\ \mathrm{CH\,.}\\ \mathrm{C\Theta(\Theta H)}\end{array}\right. \qquad \left\{\begin{array}{l}\mathrm{C\Theta(\Theta H)}\\ \mathrm{CH_2}\\ \mathrm{CH_2}\\ \mathrm{C\,..}\\ \mathrm{C\Theta(\Theta H)}\end{array}\right. \qquad \left\{\begin{array}{l}\mathrm{C\Theta(\Theta H)}\\ \mathrm{CH_2}\\ \mathrm{CH\,.}\\ \mathrm{CH\,.}\\ \mathrm{C\Theta(\Theta H)}\end{array}\right.$$

welche dieser Structurformeln jeder dieser drei Säuren zukommt, ist unbekannt.

Digitized by Google

Aconitsäure.

Syn. Equisetsäure.

$$\left.\begin{matrix} C_6H_3O_3''' \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3 \qquad C_3H_3''' \left\{\begin{matrix} CO(OH) \\ CO(OH) \\ CO(OH) \end{matrix}\right.$$

Typenformel. Structurformel.

Nach obiger Structurformel, die wir weiter unten näher begründen werden, ist die Aconitsäure eine dreiatomige Tricarbonsäure, demnach dreibasisch. Die drei Carboxyle stehen mit dem Kohlenwasserstoff C_3H_3 mittelst dreier Verwandtschaftseinheiten in Verbindung.

Aconitsäure. Die Aconitsäure steht bezüglich ihrer einfachsten Entstehungsweise zur Citronensäure in derselben Beziehung, wie die Fumarsäure zur Aepfelsäure. Sie entsteht nämlich aus der Citronensäure beim Erhitzen derselben unter Ausscheidung von 1 Mol. Wasser:

$$\underset{\text{Citronensäure}}{C_6H_8O_7} - H_2O = \underset{\text{Aconitsäure}}{C_6H_6O_6}$$

$$\underset{\text{Aepfelsäure}}{C_4H_6O_5} - H_2O = \underset{\text{Fumarsäure}}{C_4H_4O_4}.$$

Die Aconitsäure krystallisirt in weissen warzenförmigen Krystallen, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt bei 140° C. und verwandelt sich bei 160° C. in Kohlensäure, Citraconsäure und Itaconsäure.

Sie bildet als dreibasische Säure drei Reihen von Salzen, von welchen die neutralen mit 3 At. Metall leicht löslich und schwierig krystallisirbar sind, während die sauren Salze leichter krystallisiren.

Tricarballylsäure. Behandelt man die Aconitsäure mit Natriumamalgam, so geht sie in Tricarballylsäure, $C_6H_8O_6$, über, eine dreibasische, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, krystallisirbare Säure, deren Salze gar nicht, oder nur schwierig krystallisirbar sind. Dieselbe Säure bildet sich bei der Behandlung von Allyltricyanid $\left.\begin{matrix} C_3H_5' \\ (CN')_3 \end{matrix}\right\}$ mit Alkalien nach der Formelgleichung:

$$\underset{\text{Allyltricyanid}}{\left.\begin{matrix} C_3H_5' \\ (CN')_3 \end{matrix}\right\}} + 6\,H_2O = \underset{\text{Tricarballylsäure}}{\left\{\begin{matrix} C_3H_5 \\ (CO[OH])_3 \end{matrix}\right.} + 3\,NH_3$$

was für die Erläuterung der Structur der Aconitsäure und Citronensäure, wie wir sogleich zeigen werden, von Bedeutung ist.

Darstellung der Aconitsäure. Bildung und Darstellung. Die Aconitsäure bildet sich beim Erhitzen der Citronensäure auf 175° C., wobei Kohlenoxyd und Aceton sich verflüchtigen und die Aconitsäure im Rückstande bleibt. Man löst letzteren in Wasser, dampft die Lösung ein und zieht die Aconitsäure mit Aether aus. Aus dem Aconitsafte wird sie beim Concentriren desselben als aconitsaurer Kalk ausgeschieden. Man löst das Kalksalz in verdünnter Salpetersäure und fällt durch Bleizucker aconitsaures Bleioxyd, welches man durch Schwefelwasserstoff zer-

Digitized by Google

legt. Das Filtrat vom Schwefelblei wird eingedampft und aus dem Rückstande die Aconitsäure durch Aether ausgezogen.

Theoretisches.

Ueber die Structur der Tricarballyl-, Aconit- und Citronensäure. Nach der oben erläuterten Bildungsweise der Tricarballylsäure aus Allyltricyanid ist in ihr der Kohlenwasserstoff C_3H_5 mit drei Carboxylen verbunden. In der Aconitsäure aber sind 2 At. H daraus ausgetreten, die aber durch H *in statu nascendi* wieder eintreten, und die Aconitsäure so in Tricarballylsäure überführen. Andererseits geht die Citronensäure unter Austritt von 1 Mol. Wasser in Aconitsäure über. Die Citronensäure enthält daher 1 At. H des Allyls durch OH substituirt. Hieraus ergeben sich nachstehende Structurformeln:

$$C_3H_5\left\{\begin{matrix} CO(OH) \\ CO(OH) \\ CO(OH) \end{matrix}\right. \qquad C_3H_3\left\{\begin{matrix} CO(OH) \\ CO(OH) \\ CO(OH) \end{matrix}\right. \qquad C_3H_4(OH)\left\{\begin{matrix} CO(OH) \\ CO(OH) \\ CO(OH) \end{matrix}\right.$$

Tricarballylsäure Aconitsäure Citronensäure

wobei natürlich durch die verschiedene Vertheilung der Wasserstoffatome an den drei C-Atomen für alle drei Säuren noch verschiedene Isomerien theoretisch möglich erscheinen.

Dreiatomige Alkohole.

Allgemeine Betrachtungen.

Es wurde bereits S. 225 entwickelt, warum die Radicale der allgemeinen Formel C_nH_{2n-1} bald ein- bald dreiwerthig erscheinen und in der That fungirt das Radical C_2H_3, Vinyl, in einigen von ihm bekannten Verbindungen, wie dem Vinylalkohol, als einwerthige Atomgruppe, während es in anderen Fällen, so z. B. in Acetonitril, $C_2H_3'''\}N$, dreiwerthig erscheint.

Noch prägnanter gestalten sich diese Verhältnisse bei der Atomgruppe C_3H_5. Unter dem Namen Allyl stellt dieselbe ein einatomiges Alkoholradical dar von dem unzweifelhaftesten Charakter eines solchen, allein gerade diese Atomgruppe erscheint unter anderen Verhältnissen dreiatomig, ja es lässt sich das Allyl in ein dreiatomiges Radical verwandeln, wenn man Jodallyl $\left.\begin{matrix}C_3H_5'\\J\end{matrix}\right\}$ mit Brom behandelt. Das Jod scheidet sich dabei in Krystallen aus, während 3 At. Brom mit der Atomgruppe C_3H_5 in Verbindung treten und dieselbe dadurch dreiatomig wird: $\left.\begin{matrix}C_3H_5'''\\Br_3\end{matrix}\right\}$. Sie ist das Radical Glyceryl: C_3H_5'''.

Das Glyceryl erscheint ganz unzweifelhaft als ein wohlcharakterisirtes dreiatomiges Alkoholradical, von welchem zahlreiche Derivate, der Alkohol, zusammengesetzte Aetherarten, Haloïdäther, Sulfüre und Sulfhydrate u. s. w., dargestellt sind, und welches sich überhaupt in seinem Verhalten an die zweiatomigen Alkoholradicale der Reihe C_nH_{2n}'' in den meisten Beziehungen sehr nahe anschliesst. Dem Alkohol des Glyceryls, dem Glycerin, entspricht auch eine Säure, welche zu ihm im selben Verhältnisse steht, wie die Essigsäure zum gewöhnlichen Alkohol:

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6O} - 2H + O = \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2}$$

$$\underset{\text{Glycerylalkohol}}{C_3H_8O_3} - 2H + O = \underset{\text{Glycerinsäure}}{C_3H_6O_4}.$$

Während aber den zweiatomigen Säuren zwei Säuren entsprechen und der Theorie nach auch die dreiatomigen Alkohole mehr wie eine

Digitized by Google

Säure durch Substitution von 2 H durch Θ liefern sollten, kennt man vom Glycerin nur die eine Glycerinsäure.

Der Glycerylalkolol steht zu den zwei- und einatomigen Alkoholen von gleichem Kohlenstoffgehalt in einer sehr einfachen Beziehung, in derselben, in welcher die Glycerinsäure zur Milchsäure und Propionsäure steht:

Propylalkohol	$= C_3H_8\Theta$	Propionsäure	$= C_3H_6\Theta_2$
Propylenalkohol	$= C_3H_8\Theta_2$	Milchsäure	$= C_3H_6\Theta_3$
Glycerylalkohol	$= C_3H_8\Theta_3$	Glycerinsäure	$= C_3H_6\Theta_4$

Man sieht, dass durch einfachen Austritt von Sauerstoff der Glycerylalkohol in Propylenalkohol und dieser in Propylalkohol übergehen könnte, ebenso wie die Säuren durch dieselbe Reaction in einander übergeführt werden können. In der That kann man den Glycerylalkohol in den Propylenalkohol und diesen in Propylalkohol verwandeln, ebenso, wie man Glycerinsäure und Milchsäure in Propionsäure übergeführt hat.

Alles was im Uebrigen von den zweiatomigen Alkoholen und ihren Derivaten im Allgemeinen S. 273 u. ff. gesagt wurde, gilt auch von den dreiatomigen, nur mit dem Unterschiede, dass wegen der dreiatomigen Natur, die Derivate noch zahlreicher werden, wie bei den zweiatomigen Radicalen.

Glycerylverbindungen.

Radical Glyceryl: C_3H_5'''.

Wir haben bereits S. 43 auseinandergesetzt, dass für die Atomgruppe C_3H_5 nicht weniger wie fünf Isomerien theoretisch möglich sind. Welche Structur für das Glyceryl die wahrscheinlichste ist, werden wir weiter unten zu erörtern Gelegenheit haben.

Glycerin.

Syn. Glycerylalkohol, Oelsüss.

$$\left.\begin{matrix} C_3H_5''' \\ H_3 \end{matrix}\right\}\Theta_3 \qquad\qquad \left\{\begin{matrix} CH_2(\Theta H) \\ CH(\Theta H) \\ CH_2(\Theta H) \end{matrix}\right.$$

Typenformel. Structurformel.

Farblose, syrupdicke, geruchlose Flüssigkeit von deutlich süssem Geschmack, welche zuweilen unter nicht näher gekannten Umständen als eine feste bei — 7° schmelzende Krystallmasse erhalten wird. Zieht an der Luft Feuchtigkeit an, löst sich in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen, ist aber in Aether unlöslich. Das specif. Gewicht wurde 1,97 gefunden. Mit Wasser erhitzt, verflüchtigt sich ein Theil mit den Wasserdämpfen, für sich erhitzt, destillirt es zum Theil unzersetzt, während ein anderer in mehrere Producte zersetzt wird, worunter Acrylaldehyd (Acroleïn), Acrylsäure und Essigsäure. Das Glycerin löst Kupferoxyd, Glycerin.

Digitized by Google

Bleioxyd, Kalk, Baryt und Strontian auf, auch einige Salze, wie z. B. Kupfervitriol, löst es. Mit Hefe bei mittlerer Temperatur längere Zeit in Berührung, verwandelt es sich in Propionsäure, gemengt mit wenig Essigsäure und Ameisensäure, ein Vorgang, der einfach in der Abtrennung der Elemente des Wassers besteht:

$$\underset{\text{Glycerin}}{C_3H_8O_3} = \underset{\text{Propionsäure}}{C_3H_6O_2} + H_2O$$

Beim Erhitzen mit Kalihydrat wird es unter Entwickelung von Wasserstoffgas in essigsaures und ameisensaures Kali verwandelt:

$$\underset{\text{Glycerin}}{C_3H_8O_3} + K_2O = \underbrace{\underset{\text{Essigsaures}}{C_2H_3KO_2} + \underset{\text{Ameisensaures}}{CHKO_2}}_{\text{Kali}} + 4\,H$$

In Berührung mit Platinschwarz und durch Behandlung mit Salpetersäure geht das Glycerin unter Verlust von 2 H und Aufnahme von O in Glycerinsäure über. Activer Sauerstoff verwandelt es in alkalischer Lösung in Kohlensäure, Ameisensäure und Propionsäure. Beim Erhitzen mit wasserfreier Phosphorsäure liefert es Acrylaldehyd (Acroleïn). Vermischt man es mit Jodphosphor, so findet eine heftige Einwirkung statt, es entweicht Propylengas und Allyljodür destillirt über (vgl. S. 260).

Erhitzt man es dagegen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure, so erhält man Isopropyljodür.

Dem Isopropyljodür kommt aber die Structurformel $\begin{cases} CH_3 \\ CHJ \\ CH_3 \end{cases}$ zu, wie wir S. 176 zeigten und es ist daher wahrscheinlich, dass der Vorgang nach folgendem Schema verläuft:

$$\underset{\text{Glycerin}}{\begin{cases} CH_2(OH) \\ CH(OH) \\ CH_2(OH) \end{cases}} + \underset{\text{5 Mol. Jodwasserstoff}}{5\left.\begin{matrix} H \\ J \end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Isopropyljodür}}{\begin{cases} CH_3 \\ CHJ \\ CH_3 \end{cases}} + 3\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O + 4\,J$$

was für das Glyceryl die Structur $\begin{cases} CH_2 \\ CH \\ CH_2 \end{cases}$ voraussetzt, die wir auch obiger Structurformel des Glycerins zu Grunde gelegt haben.

Mit Säuren vereinigt es sich zu den Glyceriden, die alsbald näher besprochen werden sollen.

Vorkommen, Bildung und Darstellung. Das Glycerin ist ein Verseifungsproduct der Fette und wird bei der Seifen- und Pflasterbereitung nebenher gewonnen.

Vorkommen, Bildung und Darstellung. Das Glycerin ist als solches in einigen Fetten nachgewiesen (in altem Palmöl), und findet sich unter den Producten der geistigen Gährung des Zuckers, sonach auch im Weine in geringer Menge. Gewöhnlich ist aber in den Fetten kein Glycerin als solches enthalten, sondern die zusammengesetzten Aether desselben, die bei der Behandlung der Fette mit Basen: Kali oder Bleioxyd, oder auch durch Einwirkung von überhitztem Wasserdampf in der Weise zersetzt werden, dass dabei die Säuren einerseits und andererseits Glycerin auftreten, ein Vorgang, der, wie wir weiter unten des Näheren

Digitized by Google

auseinandersetzen werden, dem der Alkoholbildung bei der Zersetzung des Essigsäure-Aethyläthers durch Kali vollkommen analog ist. Das Glycerin ist ein Product der Verseifung der Fette und wird bei der Seifen- und Pflasterbereitung (s. unten) als Nebenproduct erhalten.

Man stellt es gewöhnlich im Kleinen dar, indem man Olivenöl mit fein zerriebenem Bleioxyd und etwas Wasser erhitzt, wobei das gebildete Glycerin in die wässerige Lösung geht. Man entfernt aus letzterer das aufgelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff und dampft die Glycerin haltende Lösung bis zur Syrupconsistenz ab. Auch durch Behandlung der Glyceride mit salzsaurem Gase in alkoholischer Lösung erhält man es.

Künstliche Darstellung desselben.

Von hohem Interesse ist seine künstliche Darstellung, da sie auf seine Constitution ein helles Licht wirft. Wir haben auf diese künstliche Darstellung bereits S. 35 Bezug genommen. Die Theorie derselben ist folgende:

I. Man behandelt Jodallyl mit Brom, wobei ersteres unter Abscheidung von Jod in Allyltribromid, $\mathrm{C_3H_5Br_3}$, oder in die Bromverbindung des dreiatomig gewordenen Radicals $\mathrm{C_3H_5}$, Glyceryl, übergeht:

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_3H_5}\\ \mathrm{J}\end{matrix}\right\} + \mathrm{Br} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C_3H_5}\\ \mathrm{Br}\end{matrix}\right\} + \mathrm{J}$$

Allyljodür — Allylbromür

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_3H_5}\\ \mathrm{Br}\end{matrix}\right\} + 2\,\mathrm{Br} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C_3H_5}'''\\ \mathrm{Br_3}\end{matrix}\right\}$$

Allylbromür — Glycerylbromür

II. Man behandelt das Glycerylbromür mit essigsaurem Silber, wobei Bromsilber und Essigsäure-Glycerid durch wechselseitigen Austausch gebildet werden:

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_3H_5}'''\\ \mathrm{Br_3}\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}(\mathrm{C_2H_3O'})_3\\ \mathrm{Ag_3}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_3} = \left.\begin{matrix}\mathrm{Ag_3}\\ \mathrm{Br_3}\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}(\mathrm{C_2H_3O'})_3\\ \mathrm{C_3H_5}'''\end{matrix}\right\}\mathrm{O_3}$$

1 Mol. Glycerylbromür — 3 Mol. essigsaures Silber — 3 Mol. Bromsilber — 1 Mol. Essigsäureglycerid

III. Man behandelt das Essigsäure-Glycerid mit Kalihydrat, wobei essigsaures Kalium einerseits und Glycerin andererseits entsteht:

$$\left.\begin{matrix}(\mathrm{C_2H_3O'})_3\\ \mathrm{C_3H_5}'''\end{matrix}\right\}\mathrm{O_3} + \left.\begin{matrix}\mathrm{K_3}\\ \mathrm{H_3}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_3} = \left.\begin{matrix}(\mathrm{C_2H_3O'})_3\\ \mathrm{K_3}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_3} + \left.\begin{matrix}\mathrm{C_3H_5}'''\\ \mathrm{H_3}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_3}$$

1 Mol. Essigsäureglycerid — 3 Mol. Kalihydrat — 3 Mol. essigsaures Kalium — 1 Mol. Glycerin

Das Glycerin findet in der Technik und in der Medicin als Arzneimittel Anwendung.

Das Glycerin wird gegenwärtig in der Technik und in der Medicin als Arzneimittel angewendet und deshalb in den Handel gebracht. Es wird im Grossen durch Behandlung von Fetten mit überhitzten Wasserdämpfen gewonnen. In der Medicin benutzt man es entweder als äusserliches Mittel bei Haut- und Ohrenkrankheiten, als Zusatz zu Pomaden, Seifen und Salben, oder innerlich als Lösungsmittel für manche Arzneistoffe. Man hat ausserdem gefunden, dass thierische Stoffe, z. B. Fleisch, bei der Aufbewahrung in Glycerin nicht mehr faulen. Es eignet sich daher das Glycerin zur Conservation zoologischer und histologischer Präparate. Eine neuere Anwendung findet es zur Bereitung von Nitroglycerin (Nobel's Sprengöl), ein sehr gefährliches, als Sprengmittel benutztes Präparat.

Digitized by Google

Verbindungen des Glycerins mit Säuren.

Zusammengesetzte Aether des Glycerins.

Glyceride.

Glyceride. Analogie ihrer Zusammensetzung und Bildungsweise mit den zusammengesetzten Aethern.

Das Glycerin als solches verbindet sich ebensowenig mit Säuren, als sich der Alkohol mit Säuren verbindet. Wenn Säuren auf den Alkohol einwirken, so wird im Sinne der Typentheorie der typische Wasserstoff des Alkohols durch das betreffende Säureradical substituirt. Z. B.:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5'\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta'\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}C_2H_5'\\C_2H_3\Theta'\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Alkohol — Essigsäure — Essigäther — Wasser

Aehnlich verhält es sich mit den zweiatomigen Alkoholen, nur mit dem Unterschiede, dass wegen der Zweiatomigkeit derselben 2 At. typischen Wasserstoffs vorhanden sind, die durch Säureradicale ersetzt werden können. Z. B.:

I.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta'\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}C_2H_4''\\C_2H_3\Theta'\\H\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Aethylenalkohol — Essigsäure — einfach essigsaurer Aethylenäther — Wasser

II.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}(C_2H_3\Theta')_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_4''\\(C_2H_3\Theta')_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

Aethylenalkohol — 2 Mol. Essigsäure — zweifach essigsaurer Aethylenäther — 2 Mol. Wasser

Triglyceride.

Dieselben Beziehungen kehren wieder bei den dreiatomigen Alkoholen.

1. Werden alle **drei** typischen Wasserstoffatome des Glycerins durch Säureradicale ersetzt, so entstehen die **neutralen Glyceride** unter Abscheidung von 3 Mol. Wasser:

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5'''\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3 + \left.\begin{matrix}(C_2H_3\Theta')_3\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3 = \left.\begin{matrix}C_3H_5'''\\(C_2H_3\Theta')_3\end{matrix}\right\}\Theta_3 + \left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$$

Glycerin — 3 Mol. Essigsäure — Essigsäure-Triglycerid — 3 Mol. Wasser

Diglyceride.

2. Werden nur **zwei** typische Wasserstoffatome des Glycerins durch 2 Säureradicale ersetzt, so entstehen die **Diglyceride** unter Abscheidung von 2 Mol. Wasser:

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5'''\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3 + \left.\begin{matrix}(C_2H_3\Theta')_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 = \left.\begin{matrix}C_3H_5'''\\(C_2H_3\Theta')_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta_3 + \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

Glycerin — 2 At. Essigsäure — Essigsäure-Diglycerid — 2 Mol. Wasser

Monoglyceride.

3. Es wird nur 1 At. typischen Wasserstoffs des Glycerins durch ein Säureradical ersetzt, wodurch unter Abscheidung von 1 Mol. Wasser die **Monoglyceride** entstehen:

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5'''\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3 + \left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta'\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}C_3H_5'''\\C_2H_3\Theta'\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Glycerin — Essigsäure — Essigsäure-Monoglycerid — 1 Mol. Wasser

Digitized by Google

Das Glycerin verhält sich demnach gegen Säuren den Alkoholen vollkommen analog, die Bildungsweise der Glyceride ist genau die der zusammengesetzten Aether, nur mit dem Unterschiede, dass wegen der dreiatomigen Natur des Glyceryls drei Reihen solcher zusammengesetzten Aether möglich sind, so wie bei den dreibasischen Säuren drei Reihen von Salzen existiren.

Sie entsprechen den drei Reihen von Salzen, welche dreibasische Säuren bilden können.

Wir unterscheiden demnach:

1. Monoglyceride. Ein Molekül der Säure verbindet sich mit 1 Mol. Glycerin unter Abscheidung von 1 Mol. Wasser.
2. Diglyceride. Zwei Moleküle der Säure verbinden sich mit 1 Mol. Glycerin unter Abscheidung von 2 Mol. Wasser.
3. Triglyceride. Drei Moleküle der Säure verbinden sich mit 1 Mol. Glycerin unter Abscheidung von 3 Mol. Wasser.

Bezeichnen wir mit R′ ein beliebiges einatomiges Säureradical, so sind die typischen Formeln dieser Glyceride:

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_3\,H_5{}'''\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3 \qquad \left.\begin{matrix}\text{Є}_3\,H_5{}'''\\ H_2.R'\end{matrix}\right\}\Theta_3 \qquad \left.\begin{matrix}\text{Є}_3\,H_5{}'''\\ H.R_2{}'\end{matrix}\right\}\Theta_3 \qquad \left.\begin{matrix}\text{Є}_3\,H_5{}'''\\ R_3{}'\end{matrix}\right\}\Theta_3$$

Glycerin — Monoglycerid — Diglycerid — Triglycerid

Auch das Verhalten der Glyceride ist dem der zusammengesetzten Aetherarten analog. Sowie Letztere durch Behandlung mit Alkalien in ein Alkalisalz der Säure und Alkohol zerlegt werden, demnach aus ihnen der Alkohol regenerirt werden kann, so auch die Glyceride. Auch sie zerfallen bei der Behandlung mit Alkalien in ein Alkalisalz der Säure unter Regeneration des Glycerins:

Verhalten der Glyceride.

Dasselbe ist ebenfalls analog dem der zusammengesetzten Aether.

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_3\Theta'\\ \text{Є}_2H_5{}'\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_3\Theta'\\ K\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_5{}'\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Essigäther — Kalihydrat — Essigsaures Kali — Alkohol

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_3H_5{}'''\\ (\text{Є}_2H_3\Theta')_3\end{matrix}\right\}\Theta_3 + \left.\begin{matrix}K_3\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3 = \left.\begin{matrix}(\text{Є}_2H_3\Theta)_3{}'\\ K_3\end{matrix}\right\}\Theta_3 + \left.\begin{matrix}\text{Є}_3H_5{}'''\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$$

Essigsäure-Glycerid — Kalihydrat — 3 Mol. essigsaures Kali — Glycerin

Diese Zerlegung der Glyceride in Säuren und Glycerin durch Alkalien nennt man Verseifung. Wir werden darauf zurückkommen.

Eine gleiche Zerlegung erleiden die Glyceride durch Behandlung mit Bleioxyd (Pflasterbildung), oder anderen Basen. Auch durch Salzsäure werden sie zersetzt; Salzsäure und Alkohol, gleichzeitig darauf einwirkend, bewirken die Bildung des Aethyläthers der vorhandenen Säure unter Freiwerden des Glycerins. Die Glyceride der flüchtigen Säuren geben bei der Destillation mit Weingeist und Schwefelsäure den Aethyläther der flüchtigen Säure. Beim Erhitzen zersetzen sich die Glyceride unter Bildung von Acroleïn, auch durch Einwirkung der Luft und noch rascher des activen Sauerstoffs findet eine Zerlegung desselben statt, wobei sie sauer werden, indem gleichzeitig das Glycerin in Ameisensäure und Propionsäure zerlegt wird (Ranzigwerden der Fette). Durch Gegen-

Ihre Zerlegung durch Alkalien ist das, was man Verseifung, ihre Zerlegung durch Bleioxyd das, was man Pflasterbildung nennt.

Digitized by Google

wart fremder Stoffe wird diese Zersetzung beschleunigt. Ueberhitzter Wasserdampf zerlegt sie in Glycerin und freie Säure. Es beruht hierauf eine Darstellungsmethode des Glycerins im Grossen.

Die Glyceride sind entweder neutrale, ölartige Flüssigkeiten, Oele, meist in Wasser unlöslich, leicht löslich aber in Aether, oder feste oder festweiche, in Wasser unlösliche, krystallinische Stoffe.

Vorkommen.

Sie sind die wesentlichen Bestandtheile der Fette.

Vorkommen. Die Glyceride gehören zu den verbreitetsten organischen Verbindungen des Thier- und Pflanzenreichs. Sie sind nämlich die wesentlichen Bestandtheile der Fette, die so, wie sie in der Natur vorkommen, Gemenge verschiedener Glyceride der verschiedenen flüchtigen und nichtflüchtigen Fettsäuren der Gruppe $\Theta_n H_{2n} \Theta_2$ und der Oelsäurereihe darstellen.

Bildung und Darstellung.

Bildung und Darstellung. Die Glyceride bilden sich, wenn Glycerin mit den betreffenden Säuren in zugeschmolzenen Glasröhren längere Zeit erhitzt wird, ferner bei der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf eine Mischung des Glycerins mit der Säure, endlich zuweilen auch bei der Zersetzung der zusammengesetzten Aetherarten durch Glycerin. Abgesehen von dieser künstlichen Darstellung können mehrere Glyceride auch aus den Fetten, in welchen sie enthalten sind, abgeschieden werden.

Wir werden im Nachstehenden die wichtigeren Glyceride einzeln anführen:

Von zusammengesetzten Aethern des Glycerins mit anorganischen Säuren sind nur das Salpetersäureglycerid und zwei weiter unten zu beschreibende Aethersäuren bekannt:

Salpetersäuretriglycerid: (Nitroglycerin) $\left.\begin{matrix}\Theta_3 H_5''' \\ (N\Theta_2')_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$.

Nitroglycerin (Trinitrin).

Blassgelbes, öliges Liquidum, schwerer wie Wasser, geruchlos, von süssem, gewürzhaftem Geschmack, beim Erhitzen und durch Schlag heftig explodirend. Alkalien zerlegen es in Salpetersäure und Glycerin, auch durch Schwefelwasserstoff in alkalischer Lösung wird daraus Glycerin regenerirt. Nach einiger Zeit zersetzt es sich von selbst unter Bildung von Oxalsäure und Glycerinsäure.

Wird gegenwärtig im Grossen fabrikmässig dargestellt und unter dem Namen Nitroglycerin oder Nobel's Sprengöl in den Handel gebracht. Es dient zum Felsensprengen, ist aber sehr gefährlich. Rasch in einem eisernen Gefässe erhitzt, detonirt es mit furchtbarer Gewalt, während es langsam erhitzt, wie Schiesspulver verpufft. In neuerer Zeit sind wiederholt Nitroglycerinfabriken in die Luft geflogen.

Wird durch Einwirkung eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure erhalten.

Das Nitroglycerin wurde, wie der Name andeutet, früher für ein Substitutionsproduct, für einen Nitrokörper gehalten. Sein chemisches Verhalten entspricht dieser Auffassung nicht.

Triacetin.

Essigsäure-Triglycerid, Tri-Essigsäure-Glyceryläther, **Triacetin** $\left.\begin{matrix}\Theta_3 H_5''' \\ (\Theta_2 H_3 \Theta')_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$.

In Wasser unlösliche, flüchtige neutrale Flüssigkeit von 1,174 specif. Gewicht. Wird durch Erhitzen von Diacetin mit überschüssiger Essigsäure erhalten.

Digitized by Google

Essigsäure-Diglycerid, Diessigsäure-Glyceryläther, **Diacetin** $\left.\begin{matrix}C_3H_5'''\\ H.(C_2H_3\Theta')_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$.

Diacetin.

Mit wenig Wasser mischbare, in Aether lösliche, bei — 40° C. erstarrende Flussigkeit. Entsteht bei längerem Erhitzen von Essigsäurehydrat mit Glycerin auf 200° C.

Essigsäure-Monoglycerid, Monessigsäure-Glyceryläther, **Monacetin** $\left.\begin{matrix}C_3H_5'''\\ H_2.C_2H_3\Theta'\end{matrix}\right\}\Theta_3$.

Monacetin.

Der obigen Verbindung ähnliche Flüssigkeit. Entsteht beim Erhitzen von Glycerin mit Essigsäure auf 100° C.

Buttersäure-Triglycerid, Tributtersäure-Glyceryläther, **Tributyrin** $\left.\begin{matrix}C_3H_5'''\\ (C_4H_7\Theta')_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$.

Tributyrin.

Neutrale, ölartige Flüssigkeit, die einen Bestandtheil der Kuhbutter ausmacht.

Dibutyrin $\left.\begin{matrix}C_6H_5'''\\ H.(C_8H_7O_2')_2\end{matrix}\right\}O_6$ u. **Monobutyrin** $\left.\begin{matrix}C_3H_5'''\\ H_2.C_4H_7\Theta'\end{matrix}\right\}\Theta_3$

Dibutyrin und Monobutyrin.

verhalten sich ganz ähnlich. Alle drei können künstlich durch Erhitzen von Buttersäure ,mit Glycerin dargestellt werden.

Auch die Baldriansäure liefert drei Glyceride:

Monovalerin, Divalerin, Trivalerin.

Monovalerin	$\left.\begin{matrix}C_3H_5'''\\ H_2.C_5H_9\Theta'\end{matrix}\right\}\Theta_3$	Neutrales Oel, durch Ammoniak in Valeramid verwandelt.
Divalerin	$\left.\begin{matrix}C_3H_5'''\\ H.(C_5H_9\Theta')_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$	Unangenehm riechendes, bitterschmeckendes Oel, bei — 40° C. butterartig.
Trivalerin	$\left.\begin{matrix}C_3H_5'''\\ (C_5H_9\Theta')_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$	Aehnlich der obigen Verbindung. Kömmt im Delphinöl vor.

Palmitinsäure-Triglycerid: Tripalmitin (Palmitin) $\left.\begin{matrix}C_3H_5'''\\ (C_{16}H_{31}\Theta')_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$.

Tripalmitin

Weisse, aus kleinen Kryställchen bestehende schuppige Masse, leicht schmelzbar, nach dem Erkalten wachsartig erstarrend, unlöslich in Wasser, leichter wie dieses, wenig löslich in kaltem Alkohol, wohl aber in kochendem, leicht löslich in Aether.

Das Tripalmitin ist ein Bestandtheil fast aller Fette und ist in vorwiegender Menge vorzüglich in den fest-weichen und flüssigen Fetten enthalten.

ist in beinahe allen Fetten enthalten.

Am besten wird es aus dem Olivenöl dargestellt, indem man dieses bis unter 0° C. abkühlt, wobei das Tripalmitin sich in fester Form abscheidet, während das Oleïn gelöst bleibt. Man bewerkstelligt eine mechanische Trennung beider durch Auspressen, erwärmt das Ausgepresste, wobei sich wieder ein flüssiger Antheil ausscheidet und fährt damit so lange fort, bis der Pressrückstand bei 36° C. schmilzt. Zuletzt krystallisirt man aus einem Gemisch von Alkohol und Aether.

Monopalmitin $\left.\begin{matrix}C_3H_5'''\\ H_2.C_{16}H_{31}\Theta'\end{matrix}\right\}\Theta_3$

und

Dipalmitin $\left.\begin{matrix}C_3H_5'''\\ H.(C_{16}H_{31}\Theta')_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$

Monopalmitin und Dipalmitin.

sind neutrale, in Wasser unlösliche, krystallinische Stoffe, ähnlich dem Tripalmitin. Alle drei Glyceride erhält man künstlich durch Erhitzen von Palmitinsäure und Glycerin; je nach dem Verhältniss des Glycerins zur Säure und der Zeitdauer und Intensität des Erhitzens, die eine oder die andere Verbindung.

Digitized by Google

Stearinsäure-Triglycerid $\left.\begin{matrix} \Theta_3 H_5''' \\ (\Theta_{18} H_{35} \Theta')_3 \end{matrix}\right\} \Theta_3$.
Tristearin (Stearin)

Tristearin.

Farblose, perlmutterglänzende Schuppen, die bei 63° C. schmelzen und beim Erkalten zu einer amorphen Masse erstarren. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht löslich in warmem Aether und kochendem Alkohol. Wird Stearin einige Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so erstarrt es erst bei etwa 51° C. Schmilzt man wieder, so schmilzt es nun schon bei 53° C., erhält aber durch abermaliges Erstarrenlassen wieder seinen früheren Schmelzpunkt von 63° C. Hat man das bei 63° C. schmelzende Stearin um 2 Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so erstarrt es nun schon bei 61° C. und schmilzt aber dann erst bei 66° C. Das Tristearin hat sonach drei verschiedene Schmelzpunkte: 53°, 63° und 66° C. Aehnlich verhält sich das Tripalmitin.

Allgemeiner Bestandtheil der Fette und vorzugsweise der Talgarten.

Das Tristearin ist ebenfalls ein Bestandtheil fast aller Fette, namentlich aber der thierischen und in vorwiegender Menge im Hammelstalg enthalten. Man nennt es gewöhnlich kurz Stearin, wobei, um Verwechslungen zu vermeiden, hervorgehoben werden muss, dass die sogenannten Stearinkerzen keineswegs dieses Glycerid, sondern freie Stearinsäure enthalten.

Man erhält das Tristearin aus Hammelstalg, indem man denselben vorerst mit kaltem Aether behandelt, welcher Palmitin und Oleïn auflöst, Stearin aber grösstentheils ungelöst lässt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Aether wird es gereinigt. Das Tristearin, ebenso aber auch die beiden folgenden:

Mono- und Distearin.

Monostearin $\left.\begin{matrix} \Theta_3 H_5''' \\ H_2.(\Theta_{18} H_{35} \Theta') \end{matrix}\right\} \Theta_3$
und
Distearin $\left.\begin{matrix} \Theta_3 H_5''' \\ H.(\Theta_{18} H_{35} \Theta')_2 \end{matrix}\right\} \Theta_3$

der obigen Verbindung ähnliche Glyceride, können künstlich durch Erhitzen wechselnder Mengen von Stearinsäure und Glycerin auf 100° bis 270° C. dargestellt werden.

Auch mit Oelsäure bildet das Glyceryl drei Glyceride, nämlich:

Monoleïn $\left.\begin{matrix} \Theta_3 H_5''' \\ H_2.\Theta_{18} H_{33} \Theta' \end{matrix}\right\} \Theta_3$

Dioleïn $\left.\begin{matrix} \Theta_3 H_5''' \\ H.(\Theta_{18} H_{33} \Theta')_2 \end{matrix}\right\} \Theta_3$

Trioleïn $\left.\begin{matrix} C_3 H_5''' \\ (\Theta_{18} H_{35} \Theta')_3 \end{matrix}\right\} \Theta_3$

Trioleïn ist der Hauptbestandtheil der fetten Oele.

Das **Trioleïn, Oelsäure-Triglycerid,** bildet den vorwiegenden Theil der Oele oder flüssigen Fette des Thier- und Pflanzenreichs. Es wird auch wohl kurzweg Oleïn genannt. Rein dargestellt ist es ein farb- und geruchloses Oel, bei — 5° C. in Krystallnadeln erstarrend, unlöslich in Wasser, schwerlöslich in kaltem Alkohol, in Aether aber in jedem Verhältnisse löslich. An der Luft dunkelt es nach, wird sauer und riechend (ranzig), indem die Oelsäure allmählich eine Zersetzung erleidet. Leitet man in Oleïn salpetrigsaures Gas, so geht es in eine feste weisse Masse, das isomere Elaïdin über: das Glycerin der Elaïdinsäure (vergl. S. 269).

Digitized by Google

Man erhält das Triolëin, indem man Olivenöl bis auf 0° C. erkältet, das sich fest abscheidende Stearin und Palmitin entfernt und den flüssigen Theil in Alkohol löst. Kühlt man die alkoholische Lösung bis auf 0° C. ab, so scheidet sich alles noch gelöste Palmitin ab und die davon getrennte Lösung, mit Wasser versetzt, liefert das Oleïn rein.

Alle drei Oelsäure-Glyceride lassen sich auch künstlich durch Erhitzen von Oelsäure und Glycerin darstellen.

Verbindungen, in welchen der typische Wasserstoff des Glycerins durch Alkohol- und mehratomige Säureradicale ersetzt ist.

Man hat versucht, den Wasserstoff im Molekül des Glycerins durch Alkoholradicale und mehratomige Säureradicale zu substituiren und in der That mehrere derartige Verbindungen, die aber vorläufig nur theoretisches Interesse beanspruchen können, dargestellt, unter anderen folgende:

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_3 H_5{}''' \\ \text{Є}_2 H_5{}' \\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3 \qquad \left.\begin{matrix}\text{Є}_3 H_5{}''' \\ (\text{Є}_2 H_5{}')_2 \\ H\end{matrix}\right\}\Theta_3 \qquad \left.\begin{matrix}\text{Є}_3 H_5{}''' \\ (\text{Є}_2 H_5{}')_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$$

Monäthylglycerin (Monäthylin) — Diäthylglycerin (Diäthylin) — Triäthylglycerin (Triäthylin)

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_3 H_5{}''' \\ \text{Є}_4 H_4 \Theta_2{}'' \\ H\end{matrix}\right\}\Theta_3 \qquad \left.\begin{matrix}\text{Є}_3 H_5{}''' \\ \text{Є}_7 H_5 \Theta' \\ \text{Є}_4 H_4 \Theta_2{}''\end{matrix}\right\}\Theta_3 \qquad \left.\begin{matrix}\text{Є}_3 H_5{}''' \\ \text{Є}_6 H_5 \Theta_4{}'''\end{matrix}\right\}\Theta_3$$

Succinin — Benzosuccinin — Citrin

Aethersäuren des Glycerins.

Aethersäuren des Glycerins. Von solchen sind nur zwei bekannt und zwar mit anorganischen Säuren: die Glycerinschwefelsäure und die Glycerinphosphorsäure.

$$\textbf{Glycerinschwefelsäure:}\quad \left.\begin{matrix}H_2 \\ \text{Є}_3 H_5{}''' \\ S\Theta_2{}'' \\ H\end{matrix}\right\}\Theta_4 \quad \text{oder} \quad \text{Є}_3 H_5 \left\{\begin{matrix}\Theta H \\ \Theta H \\ \Theta S \Theta_2 (\Theta H)\end{matrix}\right.$$

Glycerinschwefelsäure.

Farb- und geruchlose, sehr saure Flüssigkeit, sehr leicht, selbst im luftverdünnten Raume, in Glycerin und Schwefelsäure zerfallend.

Starke Säure, die kohlensauren Salze zersetzend und mit Metallen die glycerinschwefelsauren Salze bildend. Sie enthalten 1 At. Metall, die Säure ist mithin einbasisch. Die Salze sind alle in Wasser löslich und leicht zersetzbar. Das Kalksalz stellt farblose, bitter schmeckende Nadeln dar.

Man erhält die Glycerin-Schwefelsäure durch Vermischen von Glycerin mit concentrirter Schwefelsäure. Man verdünnt mit Wasser, sättigt mit kohlensaurem Kalk, filtrirt und bringt den glycerinschwefelsauren Kalk zur Krystallisation. Zur Gewinnung der freien Säure wird das Kalksalz durch Oxalsäure zerlegt.

$$\textbf{Glycerinphosphorsäure:}\quad \left.\begin{matrix}H_2 \\ \text{Є}_3 H_5{}''' \\ P\Theta''' \\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_5 \quad \text{oder} \quad \text{Є}_3 H_5 \left\{\begin{matrix}\Theta H \\ \Theta H \\ \Theta P \Theta (\Theta H)_2\end{matrix}\right. .$$

Glycerinphosphorsäure.

Zähe, syrupartige Masse von sehr saurem Geschmack. Schon in gelinder Wärme zerfällt sie in Glycerin und Phosphorsäure. Die Säure ist zweibasisch und bildet mit 2 At. Metall krystallisirbare, in Wasser lösliche Salze. Das Kalksalz ist dadurch ausgezeichnet, dass es aus der

Digitized by Google

kaltgesättigten Lösung beim Erhitzen in perlmutterglänzenden Blättchen herausfällt.

Die Glycerinphosphorsäure kommt im Eigelb, im Gehirn und in der Galle vor, jedoch nicht als solche, sondern in einer noch nicht genügend studirten Verbindung: dem Lecithin, welches wahrscheinlich Glycerinphosphorsäure ist, in welcher der durch Metalle nicht vertretbare typische Wasserstoff durch die Radicale von Fettsäuren (Stearinsäure, Oelsäure etc.) vertreten ist. Ausserdem wird sie bei der Zersetzung des Protagons (vergl. weiter unten) mit Barytwasser erhalten.

Künstlich wird sie durch Einwirkung von glasiger Phosphorsäure auf Glycerin dargestellt.

Natürlich vorkommende Fette.

Fette sind Gemenge von Glyceriden.

Unter dem Namen Fette begreift man eine Anzahl durch gewisse gemeinsame Charaktere sich in eine physiologische Gruppe einreihender Stoffe, die keine reine einfache organische Verbindungen, sondern Gemenge solcher Verbindungen sind, aber Gemenge von einander sehr nahe stehenden Verbindungen: von Glyceriden und zwar namentlich von Glyceriden der Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure und anderer, gewissen Pflanzenfetten oft eigenthümlichen Fettsäuren der Gruppe $\Theta_nH_n\Theta_2$. Vom chemischen Standpunkte also sind die Fette Gemenge von Glyceriden. Ihre charakteristischen Eigenschaften sind folgende:

Allgemeiner Charakter.

Allgemeiner Charakter. Die Fette sind fest: Talgarten, halbfest und salbenartig: Butter- und Schmalzarten, oder flüssig: Oele. Alle festen sind sehr leicht schmelzbar und werden schon unter 100° C. flüssig, d. h. ebenfalls zu Oelen. Im flüssigen Zustande durchdringen sie Papier und Zeuge und machen diese Gewebe durchscheinend, transparent (Fettflecken). In ganz reinem und frischem Zustande sind sie geruch-, farb- und geschmacklos. In Folge einer eigenthümlichen allmählichen Veränderung aber, die sie an der Luft sehr bald zu erleiden beginnen, des Ranzigwerdens, sind sie meist gelb gefärbt und riechen und schmecken mehr oder weniger ranzig. Alle Fette sind leichter wie Wasser, schwimmen darauf und sind in Wasser vollkommen unlöslich. Hält das Wasser Stoffe aufgelöst, die, wie Emulsin, Eiweiss, oder Gummi, den Lösungen eine schleimige Beschaffenheit, eine grössere Dichtigkeit ertheilen, so bleiben Oele, mit solchen wässerigen Lösungen geschüttelt, in Gestalt mikroskopisch kleiner Tröpfchen suspendirt und die Flüssigkeit erhält das Ansehen der Milch (Emulsionen). Einige Fette sind in Alkohol, alle aber in Aether löslich. Sie sind nicht-flüchtig, fangen bei 300° C. unter Zersetzung zu kochen an und geben bei der trocknen Destillation Acrylaldehyd (Acroleïn) neben anderen Producten. An und für sich brennen sie nur schwierig, mit Docht aber mit leuchtender Flamme. Sie lösen

Digitized by Google

Schwefel, Phosphor und andere Stoffe auf und sind ihrerseits mit sogenannten ätherischen Oelen mischbar.

Vorkommen. Die Fette sind ebensowohl im Pflanzenreich als im Thierreich ausserordentlich verbreitet, ja es giebt wohl keine Pflanze und kein Pflanzengewebe, in denen nicht wenigstens Spuren von Fetten vorkämen. Auch im Thierorganismus finden sich die Fette in allen Organen, an einzelnen Stellen in grösserer Menge angehäuft und mit Ausnahme des normalen Harns, in allen thierischen Flüssigkeiten. (Die sogenannte *Urina chylosa* bei gewissen, jedoch sehr seltenen Krankheitsformen ist fetthaltiger Harn.) In den Pflanzen treten die Fette theils zerstreut durch die ganze Pflanze auf, theils in gewissen Organen derselben angehäuft, so namentlich in den Samenlappen und Samen überhaupt. Im Thierreiche zeigt sich das Fett gewöhnlich in eigenen Zellen eingeschlossen, vorzugsweise in grösserer Menge im Bindegewebe, im *Panniculus adiposus* unter der Haut, im Netz der Bauchhöhle, in der Umgebung der Nieren, im Knochen- und Nervenmark, dem Gehirn, der Leber, endlich in reichlicher Menge auch in der Milch, pathologisch in der sogenannten Fettgeschwulst und der fettigen Degeneration der verschiedenen Gewebe. Vorkommen.

Darstellung. Da die Fette, wie Jedermann bekannt ist, eine ausgedehnte technische, ökonomische und pharmaceutische Anwendung finden, so werden sie im Grossen fabrikmässig gewonnen. Die häufiger in Gebrauch kommenden flüssigen Pflanzenfette gewinnt man aus den betreffenden Pflanzentheilen durch mechanische Zerstörung der Zellen, in denen sie eingeschlossen sind, mittelst Pressen und Stampfmühlen. So sind sie aber meist noch mit anderen Beimengungen, namentlich Albuminaten verunreinigt, von welchen sie gewöhnlich zuerst mechanisch durch Absetzenlassen (Klären), dann durch Schütteln mit 1 bis 2 Proc. concentrirter Schwefelsäure, welche die Beimengungen verkohlt, das Fett aber grösstentheils unverändert lässt, befreit werden. Man schüttelt hierauf mit warmem Wasser wiederholt, lässt absetzen und lässt das abgehobene Fett noch durch Knochenkohle filtriren. Darstellung.

Die Gewinnung der Thierfette geschieht gewöhnlich durch Ausschmelzen derselben aus den vorher passend zerkleinerten Geweben, mit oder ohne Zusatz von Wasser, zuweilen auch durch blosses Auspressen, wie beim Fischthran.

Die wichtigsten Anwendungen der Fette sind die als Nahrungsmittel, als Arzneimittel, zur Darstellung von Seifen, Pflastern, Salben, Emulsionen, Linimenten, zur Bereitung von Firnissen, Oelfarben, der Druckerschwärze, zur Beleuchtung und Leuchtgasbereitung. Anwendung der Fette.

Die wichtigeren Fette sind folgende:

A. Pflanzenfette.

1. Feste vegetabilische Fette.

Cacaobutter. *Oleum s. Butyrum Cacao.* Durch Auspressen der Cacaobohnen: der Samen von *Theobroma Cacao* in der Wärme gewonnen. Cacaobutter.

Gelblich-weisse, talgartige Masse, härter als Hammelstalg, von mildem Geschmack und angenehmem Geruch. Schmilzt bei 29° bis 30° C. Besteht

Digitized by Google

vorzugsweise aus Stearinsäure- und Palmitinsäureglycerid mit wenig Oelsäureglycerid. Eignet sich wegen ihrer grossen Haltbarkeit vorzugsweise zu pharmaceutischen Präparaten, bei welchen Ranzigwerden von Nachtheil wäre.

Muskatbutter.

Muskatbutter, ***Oleum s. Balsamum Nucistae***, aus den Samen von ***Myristica moschata*** gewonnen.

Von talgartiger Consistenz, bräunlich oder röthlich-gelber Farbe, angenehmem Geruch und ölig gewürzhaftem Geschmack.

Enthält Myristinsäure- und Oelsäureglycerid mit etwas ätherischem Oel. Anwendung wie oben.

Lorbeeröl.

Lorbeeröl, ***Oleum Lauri***, aus den frischen reifen Früchten von ***Laurus nobilis*** gewonnen.

Salbenartige, grüne, stark nach den Früchten riechende Masse. Enthält vorzugsweise Laurostearinsäure- und Oelsäureglycerid, neben Harz, ätherischem Oel und grünem Farbstoff.

Palmöl.

Palmöl, aus den grünen Schalen von ***Avoira Elaëis*** oder ***Elaëis Guineensis*** erhalten.

Pomeranzengelbes, butterartiges, bei 27° C. schmelzendes Fett von eigenthümlichem Geruch. Enthält vorzugsweise Palmitinsäure- und Oelsäureglycerid nebst gelbem Farbstoff; wenn alt, auch freies Glycerin. Dient vorzüglich zur Seifenfabrikation.

Cocustalg.

Cocustalg, Cocosnussbutter. Durch Auskochen des Kerns der Nüsse von *Cocos nucifera* erhalten.

Weiss, von Salbenconsistenz, milde schmeckend, schmilzt bei 20° C. und wird leicht ranzig. Enthält vorzugsweise Cocinsäure- und Oelsäureglycerid. Dient zur Bereitung von Toilettenseifen. Auch Kerzen hat man daraus verfertigt.

Zu den festen vegetabilischen Fetten gehören ferner noch die Galambutter, Mahwabutter (von ***Bassia butyracea*** und ***longifolia***), die Carapabutter (von *Carapa Guineensis*), der Pineytalg (von ***Vateria indica***) und das Kokkelskörneröl (von ***Menispermum Cocculus***).

2. Flüssige vegetabilische Fette.

Fette Oele.

Fette Oele des Pflanzenreichs.

Man theilt sie in nichttrocknende und trocknende ein.

Man theilt sie ein in nichttrocknende und trocknende Oele.

Die Letzteren unterscheiden sich von den übrigen Oelen namentlich dadurch, dass sie in dünnen Lagen an der Luft zu einer festen zähen Masse eintrocknen; ihr specifisches Gewicht ist etwas grösser als das der übrigen Oele, sie werden weniger leicht ranzig und geben mit salpetriger Säure kein Elaïdin. Die in ihnen enthaltene Oelsäure scheint eine andere Zusammensetzung zu besitzen (vergl. S. 271).

Nichttrocknende Oele.

Nichttrocknende Oele.

Baumöl.

Baum- oder Olivenöl. *Oleum Olivarum.* Wird aus den fast reifen Früchten des namentlich im südlichen Europa gedeihenden Olivenbaums, ***Olea europaea***, durch Auspressen gewonnen.

Farbloses bis blassgelbes Oel von feinem Geruch und Geschmack. Besteht vorzugsweise aus Oelsäure- und Palmitinsäureglycerid, von denen Letzteres sich in der Kälte abscheidet, wodurch das Oel fest wird. Dient als Nahrungs-

Digitized by Google

mittel, in der Pharmacie zur Bereitung mehrerer Präparate, in der Marseiller Seifenfabrikation und zum Färben mit Krapproth in der Färberei. Auch als feines Schmiermittel findet es Anwendung.

Mandelöl. *Oleum amygdalarum dulcium.* Wird aus den Samen von *Amygdalus communis*, sowohl den süssen wie den bitteren gewonnen. **Mandelöl.**

Hellgelb, dünnflüssig, von sehr mildem Geschmack und wenig Geruch. Wird leicht ranzig. Es enthält beinahe nur Oelsäureglycerid. Wenn bittere Mandeln zu seiner Bereitung dienten und die Presskuchen mit Wasser befeuchtet noch einmal in der Wärme ausgepresst werden, so können sich dem Oele geringe Mengen von blausäurehaltigem Bittermandelöl, welches sehr giftig ist, sich aber durch den Geruch zu erkennen giebt, beimischen. Das Mandelöl erstarrt erst bei — 25° C. Es wird vorzugsweise zur Seifen- und Pomadenbereitung und in der Pharmacie angewendet.

Raps- oder Räpsöl, durch Auspressen der Samen von *Brassica campestris* und *oleïfera* gewonnen, ist hell und dünnflüssig, dient, um in Lampen gebrannt zu werden und enthält vorzugsweise Oelsäureglycerid. Ein ähnliches Oel ist das Rübsen- oder Rüböl (*Huile de navette*) aus *Brassica rapa* und *napus*. **Rapsöl.**

Zu den nichttrocknenden Oelen gehören auch:

Senföl, *Oleum sinapis*, aus *Sinapis nigra* und *alba*, Erdmandelöl, aus *Arachis hypogaea*, Haselnussöl, aus den Nüssen von *Corylus Avellana*, das Behenöl, aus den Samen von *Moringa pterygosperma*, das Farrnkrautwurzelöl, *Oleum Radicis Filicis Maris*, durch Ausziehen der Wurzeln von *Aspidium Filix Mas* mit Aether erhalten (ist ein Mittel gegen den Bandwurm), das Anacardöl, aus den Samen von *Anacardium occidentale* u. a. m.

Trocknende Oele.

Trocknende Oele

Die wichtigeren sind:

Leinöl, *Oleum Lini*, durch Auspressen der Samen von *Linum usitatissimum* erhalten. **Leinöl.**

Gelbes, ziemlich dickflüssiges, auch bei sehr niederer Temperatur flüssig bleibendes Oel, ausser Oleïnsäure-Glycerid noch Palmitinsäure-Glycerid enthaltend. Trocknet an der Luft ziemlich rasch ein und verdickt sich. Dient zur Bereitung des Leinölfirnisses, der Buchdruckerschwärze und des Glaserkittes.

Die Leinölfirnisse erhält man durch Kochen von Leinöl mit Bleiglätte und basisch essigsaurem Bleioxyd; oder indem man es unter öfterem Schütteln längere Zeit mit diesen Ingredientien zusammenstellt. Zur Bereitung der Buchdruckerschwärze erhitzt man das Leinöl, bis es unter Zersetzung siedet, zündet es hierauf an und lässt es fortbrennen, bis es eine zähe Consistenz angenommen hat. **Leinölfirniss.**

Den Glaserkitt bereitet man durch Mischen von Leinöl mit Kreide.

Hanföl, *Oleum Cannabis*, wird besonders in Russland aus den Samen von *Cannabis sativa* gewonnen. Anfangs grünliches, später gelb werdendes Oel von scharfem Geruch aber mildem Geschmack, welches zur Bereitung der Schmierseife, *Sapo viridis*, ein Mittel gegen die Krätzmilbe, dient. **Hanföl.**

Mohnöl, *Oleum Papaveris*, durch Auspressen der Samen von *Papaver somniferum* erhalten. **Mohnöl.**

Blassgelb, dünnflüssig und wohlschmeckend. Hier und da als Speiseöl benutzt.

Digitized by Google

Nussöl. Nussöl, *Oleum Nucum Juglandium*, durch Pressen der Kerne von *Juglans regia* dargestellt. Hellgelbes Oel von mildem Geruch und Geschmack, sehr leicht trocknend und daher zur Oelfarbenbereitung verwendet.

Crotonöl. Crotonöl, *Oleum Crotonis*, durch heisses Auspressen der Samen von *Croton Tiglium* dargestellt.

Bräunlichgelbes, dickliches Oel von anfangs öligem, dann brennend scharfem, lange anhaltendem Geschmack. Enthält ausser Glyceriden auch die Crotonsäure, von der der Geschmack und die heftig abführende Wirkung des Oeles herrührt. Wird als Abführmittel gebraucht.

Ricinusöl. Ricinusöl, *Oleum Ricini*, durch Pressen der Samen von *Ricinus communis* gewonnen.

Dickflüssiges, klares, schwach gelbliches oder farbloses Oel, ohne Geruch und von scharfem Geschmack, löst sich nicht nur in Aether, sondern auch in Alkohol leicht auf. Wirkt ebenfalls abführend und wird in der Medicin gebraucht. Es enthält neben Oleïnsäureglycerid Ricinölsäureglycerid. Liefert viele interessante Zersetzungsproducte, beim Erhitzen mit Kalilauge Caprylaldehyd, mit Ammoniak geschüttelt Ricinolamid, bei der trocknen Destillation Oenanthylaldehyd, bei der Oxydation durch Salpetersäure Oenanthylsäure.

Zu den trocknenden Oelen zählen ferner noch die aus den Samen gepressten Oele:

Pinhönöl (*Jatropha multifida*), Springkörneröl (*Euphorbia Lathyris*), Madiaöl (*Madia sativa*), Kürbiskernöl (*Cucurbita Pepo*) u. a. m.

B. Thierfette.

1. Feste thierische Fette.

Rindstalg. Rindstalg, Unschlitt, *Sevum bovinum*, durch Auslassen des namentlich in der Bauchhöhle des Rindviehes angesammelten Fettes gewonnen.

Seine Eigenschaften und Anwendungen sind bekannt. Es schmilzt bei 37° C. und besteht zu etwa $^3/_4$ aus Stearinsäure- und Palmitinsäureglycerid, der Rest ist Oelsäureglycerid.

Hammelstalg. Hammelstalg, *Sevum ovillum*, dem vorigen ganz ähnlich in jeder Beziehung, aber mehr Stearinsäureglycerid enthaltend.

Schweineschmalz. Schweineschmalz, *Axungia Porci*, dasselbe wird mit Wasser aus dem Schweinefett ausgeschmolzen. Enthält fast nur Palmitinsäure- und Oelsäureglycerid. Wird zur Salbenbereitung verwendet.

Menschenfett. Menschenfett, dem Schweineschmalz ähnlich, nur noch weicher, schmilzt bei 25° C. Enthält Stearinsäure-, Palmitinsäure- und Oelsäureglycerid.

Gänsefett. Gänsefett, ist dem Menschenfett sehr ähnlich und enthält dieselben Glyceride.

Kammfett. Kammfett, Fett von den Halstheilen des Pferdes, gelb, fester als Schweineschmalz, schmilzt erst bei 60° C. und enthält Stearinsäure- und Oelsäureglycerid.

Butter. Butter, Kuhbutter. Bestandtheil der Kuhmilch. Wird bekanntlich durch das sogenannte Buttern aus dem Rahm, den Fett- oder Milchkügelchen, die sich beim Stehen der Milch auf ihrer Oberfläche als dicklichgelbe Schicht abscheiden, gewonnen. So wie die Butter in den Haushaltungen verbraucht wird, enthält sie noch etwa $^1/_6$ ihres Gewichtes an Buttermilch, Milch und

Digitized by Google

Milchkügelchen, wovon man sie durch Ausschmelzen befreit. Das Butterfett soll Myristinsäure-, Palmitinsäure-, Stearinsäure-, Capronsäure-, Caprinsäure-, Caprylsäure- und Buttersäureglycerid enthalten. Die Butter der Milch anderer Säugethiere und der Frauen verhält sich ähnlich.

2. Flüssige thierische Fette.

Eieröl. *Oleum ovorum.* Im Eidotter enthalten. Hochgelbes, dickflüssiges, leicht ranzig werdendes Oel. Enthält unter Anderem Glycerinphosphorsäure. Wird durch Auspressen der hart gekochten Eidotter dargestellt. Eieröl.

Klauenfett. *Axungia pedum Tauri.* Wird aus frischen Ochsen- und Hammelsfüssen erhalten. Ein viel Oelsäure- und wenig Stearinsäureglycerid enthaltendes Oel, welches nicht leicht ranzig wird und sich auch nicht leicht verdickt. Es ist hellgelb und dünnflüssig und wird als Schmiere für Uhren- und Maschinentheile benutzt. Klauenfett.

Fischthran. Dieses Oel wird durch Ausschmelzen aus dem Fette der grossen Seethiere, Walfische, Seehunde, Robben u. s. w. gewonnen. Es ist meist sehr gemengt und enthält unter anderen Glyceriden Valeriansäureglycerid, von dem sein übler Geruch herzurühren scheint. Es wird zur Bereitung der grünen oder schwarzen Seife und als Schmiermittel in der Loh- und Weissgerberei angewendet. Fischthran.

Leberthran. *Oleum Jecoris Aselli.* Dieses in neuerer Zeit als Arzneimittel vielfach angewendete thierische Oel wird aus den Lebern verschiedener Gadusarten (*Gadus Callarias*, *Gadus Carbonarius*, *Gadus Pollachius*, *Gadus Morrhua*, auch wohl aus Rajaarten) hauptsächlich in Norwegen und Newfoundland bereitet, der weisse: durch freiwilliges Ausfliessen des Oeles aus den aufeinander gehäuften Fischlebern, die braunen Sorten: durch künstliches Auspressen und Auskochen. Hell- bis röthlichgelbes, dickliches Oel von fischthranartigem Geruch und mildem Geschmack. Enthält hauptsächlich Oelsäureglycerid, ausserdem andere Glyceride zum Theil flüchtiger Fettsäuren, Gallenbestandtheile und sehr geringe Mengen von Brom und Jod. Auch phosphorsaurer Kalk ist darin enthalten. Der Jodgehalt unverfälschten Oeles übersteigt kaum 0,05 Proc. Leberthran.

Wichtigere Zersetzungen der Fette.

Seifen und Pflaster.

Die Glyceride mit Alkalien oder anderen basischen Oxyden in der Wärme behandelt, werden, wie schon S. 368 näher auseinandergesetzt wurde, in ganz analoger Weise zersetzt, wie die zusammengesetzten Aetherarten ein- und zweiatomiger Alkohole; sie zerfallen dabei in Salze der in den Glyceriden enthaltenen Säuren und in Glycerin. So giebt Palmitin und Kali palmitinsaures Kali und Glycerin, Stearin und Natron stearinsaures Natron und Glycerin, Oleïn und Bleioxyd ölsaures Bleioxyd und Glycerin u. s. w. Seifen und Pflaster.

Digitized by Google

Da nun die Fette Gemenge verschiedener Glyceride sind, so kann ihre Zersetzung mit Basen keine anderen Producte liefern, wie Glycerin und Salzgemenge der verschiedenen in den Fetten enthaltenen Säuren. Wenn wir Rindstalg, der aus Stearinsäure-, Palmitinsäure- und Oelsäureglycerid besteht, mit Natronlauge kochen, so erhalten wir Glycerin und ein Gemenge von stearinsaurem, palmitinsaurem und ölsaurem Natron.

Beim Kochen der Fette mit Kali- oder Natronlauge findet stets eine solche Zersetzung statt. Die Fette lösen sich dabei auf und es ist nun in der Lösung kein unzersetztes Fett mehr enthalten, sondern Glycerin und die Kali- oder Natronsalze der in den Fetten enthaltenen Säuren.

Verseifung ist Zersetzung der Fette durch Alkalien.

Die Zersetzung der Fette durch kaustische Alkalien nennt man ihre Verseifung.

Seifen sind Gemenge von Kali- oder Natronsalzen der fetten Säuren.

Die gewöhnlichen Seifen aber sind Gemenge der Kali- oder Natronsalze der in den verseiften Fetten enthaltenen Säuren.

Pflaster, Gemenge von Bleioxydsalzen der fetten Säuren.

Wendet man zur Zersetzung der Fette statt kaustischer Alkalien Bleioxyd an, kocht man sie mit Bleioxyd und Wasser, so erhält man Glycerin und ein Gemenge von Bleioxydsalzen der in den Fetten enthalten gewesenen Säuren, welches etwas unzersetztes Fett enthält und in der Wärme weich und knetbar ist. Derartige Gemenge nennt man Bleipflaster (*Emplastra plumbea*).

Kali- und Natronseifen. Harte und weiche, Kern- und Schmierseifen.

Je nach der Anwendung von Kali und Natron zur Verseifung der Fette unterscheidet man Kali- und Natron- oder Sodaseifen, je nach ihrer Consistenz harte und weiche, Kern- und Schmierseifen.

Die Natronseifen oder Kernseifen sind im Allgemeinen härter als die Kaliseifen oder Schmierseifen; die Seifen sind ferner in der Regel um so weicher, je mehr ölsaure, um so härter, je mehr stearinsaure Alkalien sie enthalten.

Die Natronseifen, die durch Aussalzen (s. unten) erhalten werden, die sogenannten Kernseifen, enthalten neben den fettsauren Natronsalzen nur noch Wasser, dessen Menge sehr wechselt. Die Kali- oder Schmierseifen dagegen enthalten ausser den Kalisalzen auch noch Glycerin und überschüssiges Kali beigemengt.

Bereitung der Seifen.

Man bereitet die Seifen, indem man die Fette mit verdünnter Kali- oder Natronlauge kocht, bis vollständige Zersetzung und vollständige Lösung eingetreten ist und nun die Lösung, wenn Kali angewendet wurde, eindampft, wobei als Rückstand die sogenannte Schmierseife erhalten wird, oder indem man aus der Lösung die Seife durch Zusatz von Kochsalz ausscheidet. Hatte man Kalilauge zur Verseifung angewendet, so wird durch das Aussalzen: den Zusatz von Kochsalz, eine Umsetzung der Kaliseife in Natronseife und Chlorkalium bewirkt.

In den südeuropäischen Ländern, besonders im südlichen Frankreich, wo Marseille Hauptsitz der französischen Seifenfabrikation ist, benutzt man zur Seifenfabrikation gewöhnlich die geringeren Sorten des Olivenöls und

Digitized by Google

Natronlauge, in den übrigen Ländern thierische Fette, Palmöl, Cocosnussöl und häufig Kalilauge.

Die allgemeinen Eigenschaften der Seifen sind folgende: Wenn nicht absichtlich gefärbt, sind die Seifen weiss oder grauweiss, in dünnen Scheiben durchscheinend, sie werden an der Luft nicht feucht, fühlen sich eigenthümlich fettig an und lösen sich in Alkohol und Wasser vollkommen auf, damit schäumende Lösungen bildend. Durch viel Wasser werden sie in saure sich niederschlagende Salze und gelöst bleibendes freies Alkali zerlegt. Kochsalz und andere lösliche Salze der Alkalien scheiden die Seifen aus ihren Lösungen wieder aus (Aussalzen). Durch Bittererdesalze, Kalksalze oder hartes Wasser (solches, welches viel Kalksalze enthält) entstehen in den Seifenlösungen weisse Niederschläge: Verbindungen der Kalk- oder der Bittererde mit den fetten Säuren und darauf gründet sich die in den Haushaltungen wohlbekannte Thatsache, dass sich hartes Wasser zum Waschen nicht eignet. Die Wirkung der Seife beim Waschen beruht auf der Zersetzung der Seifen durch Wasser, indem das dabei freiwerdende Alkali die Unreinigkeiten leicht wegnimmt und andererseits die sich abscheidenden sauren fettsauren Salze Fett aufzunehmen vermögen. Allgemeine Eigenschaften der Seifen.

Die gewöhnlichsten Arten der Seifen sind folgende: Arten der Seifen.

Gewöhnliche harte Talg- oder Hausseife. Wird durch Verseifen von Rindstalg mit Kalilauge, Aussalzen mit Kochsalz und Formen erhalten. Hausseife.

Baumölseife (Marseiller, venetianische Seife). Man verwendet dazu Baum- oder Olivenöl, zu welchem man gewöhnlich noch etwas Mohnöl setzt und Natron. Baumölseife.

Cocosnussölsodaseife. Aus Cocosnussöl und Talg mit starker Natronlauge dargestellt. Diese Seife enthält Glycerin und freies Alkali. Cocosnussölsodaseife.

Palmölseife. Aehnlich wie die vorige. Aus Palmöl unter Zusatz von etwas Harz (Colophonium) mittelst Natronlauge gewonnen. Palmölseife.

Schmierseifen. Gallertartige aus der Luft Wasser anziehende Seifen, die durch Kochen von Hanföl, Rüböl, Leinöl und Mohnöl mit Kalilauge dargestellt werden. Sie bestehen im Wesentlichen aus ölsaurem Kali mit beigemengtem Kali und Glycerin. Schmierseifen.

Die medicinisch angewandten Seifen sind:

Medicinische Seife. *Sapo medicatus.* Aus Natronlauge und Olivenöl und Aussalzen mit Kochsalz dargestellt. Vorzugsweise aus ölsaurem Natron bestehend. Medicinische Seife.

Guajakseife. *Sapo guajacinus.* Durch Abdampfen einer alkoholischen Lösung von medicinischer Seife und Guajakharz dargestellt. Dunkelgrünlichbraune, spröde Masse. Guajakseife.

Jalappenseife. *Sapo jalappinus.* Aus Jalappenharz wie die obige bereitet. Jalappenseife.

Grüne Schmierseife. *Sapo viridis.* Aus Hanföl und Kalilauge bereitet. Wird als Mittel gegen die Krätzmilbe angewandt. Grüne Schmierseife.

Der sogenannte ***Balsamum Opodeldoc***, ***Linimentum saponato-camphora-*** Opodeldoc.

Digitized by Google

tum, ist eine mit Campher, Rosmarinöl und Ammoniak versetzte alkoholische Seifenlösung.

Linimentum volatile.

Das *Linimentum volatile* oder *ammoniatum*, durch Zusammenschütteln von Ammoniakliquor und Olivenöl erhalten, ist keine eigentliche Seife.

Die feinen Toilettenseifen erhalten gewöhnlich färbende oder wohlriechende Zusätze (ätherische Oele).

Pflaster.

Unter Pflastern versteht man im Allgemeinen die Bleioxydsalze der in den Fetten enthaltenen fetten Säuren, doch werden einerseits die Verbindungen dieser Säuren mit anderen schweren Metalloxyden, welche man erhält, wenn man Seifenlösungen mit Metalllösungen fällt, ebenfalls Pflaster genannt und andererseits giebt es pharmaceutische Präparate, die den Namen Pflaster, *Emplastra*, führen, ohne es im erörterten chemischen Sinne zu sein.

Bleiglättepflaster.

Der Hauptbestandtheil sehr vieler officineller Pflaster ist das Bleiglättepflaster: *Emplastrum Lithargyri simplex*, welches man durch Kochen von Olivenöl und Wasser mit Bleiglätte bereitet und welches daher in der That ein Pflaster auch im chemischen Sinne darstellt; dagegen sind das englische Pflaster, das Cantharidenpflaster, das Seifenpflaster u. a. keine Pflaster im chemischen Sinne.

Veränderungen der Fette an der Luft.

Ranzigwerden der Fette.

Ranzigwerden der Fette.

An der Luft nehmen die Fette allmählich Sauerstoff auf und erhalten dadurch einen unangenehmen (ranzigen) Geruch und kratzenden Geschmack. Diese Oxydation beginnt sehr bald, geht anfangs ziemlich langsam, später aber rascher vor sich und es nehmen die Fette dadurch deutlich saure Reaction an. Durch die Gegenwart von Eiweiss, Schleim und anderen fremdartigen Materien, die sie aus den Substanzen, woraus sie erhalten werden, aufgenommen haben, wird die ranzige Zersetzung der Fette erfahrungsgemäss beschleunigt, ohne dass es entschieden wäre, ob diese Materien nur als Sauerstoff-Ueberträger, oder als Fermente wirken. Die Zersetzung der Fette selbst, welche man Ranzigwerden nennt, ist überhaupt noch nicht genau studirt, man weiss nur, dass dabei das Glycerin zuerst angegriffen und zu flüchtigen Fettsäuren oxydirt wird, sowie dass aus den freiwerdenden Fettsäuren, namentlich der Oelsäure, durch Oxydation sich mannigfache flüchtige Säuren der Gruppe $C_n H_{2n} \Theta_2$ bilden. Wenn Oele der Luft in sehr feinvertheiltem Zustande dargeboten werden, so kann die Sauerstoffaufnahme so rasch stattfinden, dass die Temperatur sich bis zur Entzündung steigert.

Durch Schütteln der Fette mit heissem Wasser, in welchem etwas Magnesiahydrat suspendirt ist, kann man ihnen den ranzigen Zustand wieder benehmen.

Digitized by Google

Haloïdäther des Glycerins.

Glycerin und Wasserstoffsäuren.

Das Glycerin verbindet sich mit Wasserstoffsäuren unter Abscheidung von 1, 2 und 3 Mol. Wasser. Diese Verbindungen sind theils als wahre Haloïdäther, theils als Oxychlorüre, -bromüre und -jodüre aufzufassen (Chlorhydrine).

Ihre Entstehung versinnlichen folgende Formelgleichungen:

$$\underset{\text{Glycerin}}{\text{Є}_3 H_8 \Theta_3} + HCl = \underset{\text{Chlorhydrin}}{\text{Є}_3 H_7 Cl \Theta_2} + H_2\Theta$$

$$\underset{\text{Glycerin}}{\text{Є}_3 H_8 \Theta_3} + 2\,HCl = \underset{\text{Dichlorhydrin}}{\text{Є}_3 H_6 Cl_2 \Theta} + 2\,H_2\Theta$$

$$\underset{\text{Glycerin}}{\text{Є}_3 H_8 \Theta_3} + 3\,HCl = \underset{\text{Trichlorhydrin}}{\text{Є}_3 H_5 Cl_3} + 3\,H_2\Theta$$

Wenngleich ihre Bildung der der Glyceride analog erscheint, so lassen sie sich doch nicht ganz so auffassen. Ihr Bau wird durch die Anwendung der neueren Theorie am besten klargelegt.

Glycerylchlorür; Trichlorhydrin: $\left.\begin{matrix}\text{Є}_3 H_5{}''' \\ Cl_3\end{matrix}\right\}$ oder $\left\{\begin{matrix}\text{Є}H_2 Cl \\ \text{Є}H\ Cl \\ \text{Є}H_2 Cl\end{matrix}\right.$

Glycerylchlorür.

Bei 155° C. siedende, dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit. Durch Erhitzen mit Silberoxyd und Wasser geht es in Glycerin über.

Wird durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Dichlorhydrin oder Epichlorhydrin erhalten.

Glycerylbromür; Tribromhydrin: $\left.\begin{matrix}\text{Є}_3 H_5{}''' \\ Br_3\end{matrix}\right\}$ oder $\left\{\begin{matrix}\text{Є}H_2 Br \\ \text{Є}H\ Br \\ \text{Є}H_2 Br\end{matrix}\right.$

Glycerylbromür.

Schwere, schwach rauchende, ölige Flüssigkeit, welche von Wasser langsam zersetzt wird. Siedet bei 175° bis 180° C. Beim Erhitzen mit Silberoxyd und Wasser liefert es ebenso wie die obige Verbindung Glycerin.

Wird am leichtesten durch Behandlung von Dibromhydrin oder Epibromhydrin mit Bromphosphor dargestellt.

Behandelt man Allyljodür mit Brom, so erhält man eine dem Glycerylbromür isomere Flüssigkeit (Allyltribromid), welche sich aber mit essigsaurem Silber in eine wirkliche Glycerylverbindung, in Essigsäure-Triglycerid, umsetzt. Es beruht hierauf die künstliche Darstellung des Glycerins (vergl. S. 384).

Glyceryloxychlorür; Monochlorhydrin: $\left\{\begin{matrix}\text{Є}H_2 Cl \\ \text{Є}H(\Theta H) \\ \text{Є}H_2(\Theta H)\end{matrix}\right.$

Glyceryloxychlorür.

Neutrale, bei 227° C. siedende, in Wasser lösliche Flüssigkeit. Auch in Alkohol und Aether löslich.

Behandelt man Monochlorhydrin mit Wasserstoff *in statu nascendi*, so wird das Chloratom gegen Wasserstoff ausgetauscht und man erhält Propylenalkohol, dieser aber liefert bekanntlich Gährungsmilchsäure. Hieraus ergiebt sich für das Monochlorhydrin die oben in der Formel ausgedrückte chemische Structur, zugleich auch für das Glycerin die von uns adoptirte Structurformel:

$$\begin{cases} CH_2Cl \\ CH(OH) \\ CH_2(OH) \end{cases} \qquad \begin{cases} CH_3 \\ CH(OH) \\ CH_2(OH) \end{cases} \text{ entsprechend } \begin{cases} CH_3 \\ CH(OH) \\ CO(OH) \end{cases}$$

Monochlorhydrin — Propylenalkohol — Gährungsmilchsäure

Man erhält Glyceryloxychlorür durch längeres Erhitzen des mit Salzsäuregas gesättigten Glycerins, Neutralisation mit kohlensaurem Natron und Schütteln mit Aether, welcher das Chlorhydrin aufnimmt und nach dem Verdunsten des Aethers hinterlässt.

Glyceryloxychlorid; Dichlorhydrin: $\begin{cases} CH_2Cl \\ CH(OH). \\ CH_2Cl \end{cases}$

Glyceryloxychlorid. Oelartige, bei 178° C. siedende Flüssigkeit. Behandelt man Dichlorhydrin mit Wasserstoff *in statu nascendi*, so geht es in Isopropylalkohol über, welcher bei der Oxydation (vergl. S. 175) Aceton liefert. Hieraus ergiebt sich ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Structurformeln des Dichlorhydrins und des Glycerins:

$$\begin{cases} CH_2Cl \\ CH(OH) \\ CH_2Cl \end{cases} \qquad \begin{cases} CH_3 \\ CH(OH) \\ CH_3 \end{cases} \text{ entsprechend } \begin{cases} CH_3 \\ CO \\ CH_3 \end{cases}$$

Dichlorhydrin — Isopropylalkohol — Aceton

Man erhält diese Verbindung auf mehrfache Weise: beim Erhitzen eines Gemenges von Glycerin und rauchender Salzsäure durch längere Zeit auf 100° C., bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Glycerin, sowie bei der Behandlung des letzteren mit Chlorschwefel.

Brom- und Jodhydrine. Aehnliche Verbindungen geben Brom- und Jodwasserstoffsäure (Brom- und Jodhydrine). Die Bromhydrine erhält man durch Behandlung des Glycerins mit Bromphosphor.

Gemischte Chlorhydrine. Es sind endlich noch Verbindungen dargestellt, in welchen der Wasserstoff der Chlorhydrine durch Radicale organischer Säuren und das Chlor zum Theil durch Brom ersetzt ist.

Glycidverbindungen.

Glycidverbindungen. Die Chlor- und Bromhydrine verlieren unter gewissen Umständen Wasser, Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffsäure und gehen dadurch in eigenthümliche ätherartige Verbindungen über, die den Namen Glycide oder Glycidäther führen. Z. B.:

Digitized by Google

$$C_3H_6Cl_2\Theta + KH\Theta = KCl + H_2\Theta + C_3H_5Cl\Theta$$
Dichlorhydrin — Salzsaurer Glycidäther (Epichlorhydrin)

$$C_3H_6Br_2\Theta + KH\Theta = KBr + H_2\Theta + C_3H_5Br\Theta$$
Bromwasserstoffsaurer Glycidäther (Epibromhydrin)

$$C_3H_7Cl\Theta_2 - H_2\Theta = C_3H_5Cl\Theta$$
Chlorhydrin — Salzsaurer Glycidäther

$$C_5H_{11}Cl\Theta_2 + KH\Theta = KCl + H_2\Theta + C_5H_{10}\Theta_2$$
Aethylchlorhydrin — Aethylglycid

$$C_3H_5Cl_3 - HCl = C_3H_4Cl_2$$
Glycerylchlorür — Zweifach salzsaurer Glycidäther

Sämmtliche Glycide besitzen die charakteristische Eigenschaft, sich direct mit Wasser, Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffsäure zu vereinigen und dadurch wieder in die ursprünglichen Glycerylverbindungen überzugehen.

Verschiedene Ansichten über ihre Constitution.

Ueber die rationelle Formel, d. h. über die Constitution der Glycidverbindungen ist noch keine Uebereinstimmung erzielt.

Eine hierher gehörige Verbindung ist:

Salzsaurer Glycidäther.

Salzsaurer Glycidäther (Epichlorhydrin), $C_3H_5Cl\Theta$. Leicht bewegliche, dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit, leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Siedet bei 118° C. Mit Wasser erhitzt, verwandelt es sich in Chlorhydrin: $C_3H_5Cl\Theta + H_2\Theta = C_3H_7Cl\Theta_2$; mit Salzsäure erhitzt, giebt es Dichlorhydrin: $C_3H_5Cl\Theta_2 + HCl = C_3H_6Cl_2\Theta$. Phosphorchlorid verwandelt es in Glycerylchlorür.

Wird am leichtesten durch Destillation von Dichlorhydrin mit concentrirter Kalilauge erhalten.

Sulfoderivate und Sulfonsäuren des Glycerins.

Glycerintrisulfhydrat; Glycerinmercaptan; Trisulfhydrin:

$$\left.\begin{matrix} C_3H_5''' \\ H_3 \end{matrix}\right\} S_3 \text{ oder } \left\{\begin{matrix} CH_2(SH) \\ CH(SH) \\ CH_2(SH) \end{matrix}\right.$$

Glycerinmercaptan.

Farblose, unangenehm ätherisch riechende Flüssigkeit von 1,39 specif. Gewicht. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in absolutem Alkohol.

Mit Metallen giebt es den Mercaptiden analoge Niederschläge, in welchen die 3 Atome typischen Wasserstoffs durch Metalle ersetzt sind. Ihre allgemeine Formel ist demnach $\left.\begin{matrix} C_3H_5''' \\ M_3 \end{matrix}\right\} S_3$. Es sind amorphe, zum Theil gefärbte Niederschläge.

Man erhält das Glyceryltrisulfhydrat durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat (in alkoholischer Lösung) auf Glycerylchlorur (Trichlorhydrin):

Digitized by Google

$$\Theta_3 H_5, Cl_3 + 3(K_2 S, H_2 S) = \Theta_3 H_5 K_3 S_3 + 3 KCl + 3 H_2 S$$

Man zerlegt die Kaliumverbindung mit Salzsäure und fällt mit Wasser.

Glycerindisulfhydrat; Disulfhydrin: $\left.\begin{matrix} H \\ \Theta_3 H_5''' \\ H_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} \Theta \\ S_2 \end{matrix}$ oder $\left\{\begin{matrix} \Theta H_2(\Theta H) \\ \Theta H(SH) \\ \Theta H_2(SH) \end{matrix}\right.$.

Glyceryldisulfhydrat.

Farblose, sehr zähe Flüssigkeit von 1,34 specif. Gewicht, unlöslich in Wasser und Aether, löslich in absolutem Alkohol.

Mit Metallsalzen giebt diese Verbindung amorphe Niederschläge, welche 2 Atome Metall enthalten.

Man erhält das Glyceryldisulfhydrat durch Behandlung des Dichlorhydrins mit Kaliumsulfhydrat:

$$\Theta_3 H_6 Cl_2 \Theta + 2 (K_2 S, H_2 S) = \Theta_3 H_6 K_2 S_2 \Theta + 2 KCl + 2 H_2 S$$

und Zersetzung der Kaliumverbindung durch Salzsäure.

Glycerinmonosulfhydrat; Sulfhydrin:

$$\left.\begin{matrix} H_2 \\ \Theta_3 H_5''' \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} \Theta_2 \\ S \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \left\{\begin{matrix} \Theta H_2(\Theta H) \\ \Theta H(\Theta H) \\ \Theta H_2(SH) \end{matrix}\right. .$$

Glycerinmonosulfhydrat.

Farblose, zähe Flüssigkeit von 1,29 specif. Gewicht, von namentlich in der Wärme unangenehmem Geruch, wenig löslich in Wasser, nicht in Aether, leicht löslich in Weingeist.

Mit den Metallsalzen bildet es in Wasser meist unlösliche Niederschläge, die 1 Atom Metall enthalten.

Man erhält das Glycerinmonosulfhydrat in analoger Weise wie die beiden obigen Verbindungen durch Behandlung von Chlorhydrin mit Kaliumsulfhydrat:

$$\Theta_3 H_7 Cl \Theta_2 + K_2 S H_2 S = \Theta_3 H_7 K S \Theta_2 + 2 KCl + H_2 S$$

Wie man aus dem Verhalten der Sulfhydrate des Glycerins gegen Metalle ersieht, ist nur der dem Schwefelwasserstofftypus zugehörige Wasserstoff durch Metalle leicht vertretbar, mit dem Eintritt je eines Schwefelatoms wird immer auch ein Atom H durch Metalle vertretbar.

Glycerinsulfonsäuren.

Es sind drei Sulfonsäuren des Glycerins angenommen, nämlich:

$$\Theta_3 H_5 \left\{\begin{matrix} \Theta H \\ \Theta H \\ S\Theta_3 H \end{matrix}\right. \qquad \Theta_3 H_5 \left\{\begin{matrix} \Theta H \\ S\Theta_3 H \\ S\Theta_3 H \end{matrix}\right. \qquad \Theta_3 H_5 \left\{\begin{matrix} S\Theta_3 H \\ S\Theta_3 H \\ S\Theta_3 H \end{matrix}\right.$$

Glycerinmonosulfonsäure   Glycerindisulfonsäure   Glycerintrisulfonsäure

Von diesen Säuren sind nur die beiden ersten genauer bekannt.

Glycerinmonosulfonsäure.

Die G l y c e r i n m o n o s u l f o n s ä u r e erhält man durch Einwirkung von Salpetersäure auf Glycerinmonosulfhydrat, wobei die Gruppe (SH) durch Oxydation in $S\Theta_2(\Theta H)$ übergeht. Sie stellt einen zerfliesslichen stark sauren Syrup dar und ist einbasisch. Ihre Salze sind in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich und nur schwierig krystallisirt zu erhalten.

Digitized by Google

Glycerin-disulfonsäure.

Glycerindisulfonsäure dagegen erhält man leicht bei der Einwirkung von Dichlorhydrin auf neutrales schwefligsaures Kalium, nach der Formelgleichung:

$$\left\{\begin{array}{l} CH_2Cl \\ CH(OH) \\ CH_2Cl \end{array}\right. + 2\,(K_2SO_3) = \left\{\begin{array}{l} CH_2SO_3K \\ CH(OH) \\ CH_2SO_3K \end{array}\right. + 2\,KCl$$

Dichlorhydrin — Schwefligsaures Kalium — Glycerindisulfonsaures Kalium — Chlorkalium

Aus dem Bleisalze der Säure erhält man durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff die freie Säure als einen unkrystallisirbaren Syrup; sie ist eine starke zweibasische Säure, welche schön krystallisirende Salze liefert. Sie wird weder von Salpetersäure, noch von Kalilauge angegriffen, zerfällt aber beim Erhitzen mit Aetzalkali in Glycerin und schwefligsaures Kalium.

Glycerin-trisulfonsäure.

Glycerintrisulfonsäure bildet sich in analoger Weise bei der Behandlung von Trichlorhydrin (Glycerylchlorür) mit schwefligsaurem Kalium, ist aber noch nicht näher studirt.

Ammoniakderivate des Glycerins sind zwar einige angenommen, aber kaum näher gekannt. Wir übergehen sie daher.

Polyglycerylalkohole.

Polyglycerin-alkohole.

So wie das Aethylen ist auch das Glyceryl als mehratomiges Alkoholradical durch die Eigenschaft charakterisirt, sich in Verbindungen anzuhäufen und den Polyäthylenalkoholen entsprechende Verbindungen zu liefern.

Bekanntlich erhält man die Polyäthylenalkohole durch directe Vereinigung von Aethylenalkohol und Aethylenoxyd, so wie auch beim Erwärmen von Aethylenalkohol mit bromwasserstoffsaurem Aethylenäther (Aethylenoxybromür).

Die Polyglycerylalkohole erhält man in analoger Weise bei der Behandlung von Glycerin mit Monochlorhydrin (Glyceryloxychlorür). Sie entstehen übrigens auch beim Erhitzen des Glycerins allein bis zur beginnenden Zersetzung.

Bis jetzt sind dargestellt:

$$\left.\begin{array}{r} C_3H_5''' \\ C_3H_5''' \\ H_4 \end{array}\right\} O_5 \qquad\qquad \left.\begin{array}{r} C_3H_5''' \\ C_3H_5''' \\ C_3H_5''' \\ H_5 \end{array}\right\} O_7$$

Diglycerylalkohol — Triglycerylalkohol

Es sind syrupdicke, in Wasser und Aether wenig, in Alkohol leichter lösliche Flüssigkeiten. Sie destilliren im luftverdünnten Raume unzersetzt.

Digitized by Google

Auch Aetherarten und Chlorhydrine dieser Polyglycerylalkohole sind dargestellt.

Dem Glycerylalkohol entspricht eine einzige Säure, die

Glycerinsäure.

$$\left.\begin{matrix} \Theta_3 H_3 \Theta''' \\ H_3 \end{matrix}\right\} \Theta_3 \qquad \left\{\begin{matrix} \Theta H_2(\Theta H) \\ \Theta H(\Theta H) \\ \Theta \Theta(\Theta H) \end{matrix}\right.$$

Typenformel. Structurformel.

Die Glycerinsäure steht zum Glycerin in derselben Beziehung, wie die Essigsäure zum Aethylalkohol:

$$\underset{\text{Alkohol}}{\Theta_2 H_6 \Theta} - 2H + \Theta = \underset{\text{Essigsäure}}{\Theta_2 H_4 \Theta_2}$$

$$\underset{\text{Glycerin}}{\Theta_3 H_8 \Theta_3} - 2H + \Theta = \underset{\text{Glycerinsäure}}{\Theta_3 H_6 \Theta_4}$$

Sie entsteht in der That aus dem Glycerin und ist die demselben entsprechende Säure.

Glycerinsäure. Die Glycerinsäure stellt eine farblose, syrupdicke Flüssigkeit dar, welche bis jetzt nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Sie schmeckt und reagirt stark sauer, zersetzt kohlensaure Salze unter Aufbrausen und löst Eisen und Zink unter Wasserstoffgasentwickelung auf. Mit Wasser und Alkohol mischt sie sich in allen Verhältnissen. Bis auf 140° C. erhitzt, verwandelt sie sich in eine bräunliche, gummiähnliche Masse. Noch stärker erhitzt, liefert sie Brenztrauben- und Brenzweinsäure.

Mit Kalihydrat geschmolzen, zerfällt die Glycerinsäure in Essigsäure und Ameisensäure.

Wird sie aber mit concentrirter Kalilauge gekocht, so liefert sie Milchsäure, Oxalsäure und Ameisensäure.

Durch die Einwirkung von Jodphosphor entsteht daraus Jodpropionsäure. Phosphoroxychlorid erzeugt Monochlorpropionsäure.

Die Glycerinsäure ist, wie obige Structurformel zeigt, dreiatomig aber einbasisch. Sie liefert mit 1 Atom Metall neutrale Salze, deren allgemeine Formel daher $\left.\begin{matrix} h_2 \\ \Theta_3 H_3 \Theta''' \\ M \end{matrix}\right\} \Theta_3$ ist.

Ihre Salze sind meist in Wasser löslich und krystallisirbar.

Darstellung. Bildung und Darstellung. Die Glycerinsäure wird neben Oxalsäure als Oxydationsproduct des Glycerins durch Salpetersäure erhalten und bildet sich wahrscheinlich auch bei der Oxydation des Glycerins vermittelst Platinmohr. Ausserdem entsteht sie auch bei der freiwilligen Zersetzung des Salpetersäure-Glycerinäthers (Nitroglycerins.).

Digitized by Google

Vieratomige und polyatomige Alkohole.

Eine Anzahl von Kohlenwasserstoffen von der allgemeinen Formel:

$$C_nH_{2n-2}$$

stellt ungesättigte Moleküle dar, die nach gewissen Reactionen **vierwerthig** erscheinen und vieratomige Alkohole liefern könnten. Es sind folgende:

Acetylen	C_2H_2
Allylen	C_3H_4
Crotonylen	C_4H_6
Valerylen	C_5H_8
Hexoylen	C_6H_{10}
Oenanthyliden	C_7H_{12}
Capryliden	C_8H_{14}
Rutylen	$C_{10}H_{18}$
Benylen	$C_{15}H_{28}$

Es sind Gase oder sehr flüchtige Flüssigkeiten und nur die ersten vier sind näher gekannt. Man kennt sie im freien Zustande und in manchen Verbindungen, aber ihre Alkohole sind nicht bekannt. Einen **vierwerthigen** Alkohol: den **Erythrit**, dessen Radical C_4H_6 die Zusammensetzung des Crotonylens besitzt, werden wir unten beschreiben.

Behandelt man diese Kohlenwasserstoffe mit Brom, so nehmen sie durch einfache Addition 2 At. Brom auf und verwandeln sich in **Dibromide**. Diese aber stellen noch keine gesättigten Moleküle dar, sondern vermögen sich mit noch weiteren zwei Atomen Brom zu Tetrabromiden zu vereinigen, z. B.:

$$C_5H_8 + 2\,Br = C_5H_8Br_2$$

Valerylen Valerylendibromid

$$C_5H_8Br_2 + 2\,Br = C_5H_8Br_4$$

Valerylendibromid Valerylentetrabromid

Wir besprechen hier nur die genauer studirten dieser Kohlenwasserstoffe:

Digitized by Google

Acetylen: $\Theta_2 H_2''\}$.

Acetylen.

Farbloses, widrig riechendes Gas von 0,92 specif. Gew., nicht coërcibel, ziemlich löslich in Wasser, entzündet mit leuchtender russender Flamme brennend. Von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung wird es unter Abscheidung eines rothen Niederschlages aufgenommen, der beim Erwärmen auf 120° C. explodirt und, mit Salzsäure übergossen, reines Acetylengas entwickelt. Auch mit ammoniakalischer Silberlösung giebt es einen weissen, beim Erwärmen explodirenden Niederschlag. Diese Niederschläge sind Metallverbindungen von eigenthümlicher Zusammensetzung.

Eigenthümliche Metallverbindungen.

Die Kupferverbindung: Cuproacetyloxyd besitzt die Formel $(\Theta_2 H \Theta u_2'')_2 \Theta$, die Silberverbindung: Argentacetyloxyd die Formel $(\Theta_2 H Ag_2)_2 \Theta$. Leitet man Acetylen über geschmolzenes Kalium, so entweicht Wasserstoffgas und es entstehen die Verbindungen $\Theta_2 HK$ und $\Theta_2 K_2$, schwarze Pulver, welche sich mit Wasser unter heftiger Erhitzung in Acetylen und Kalihydrat umsetzen.

Mit Chlor gemischt und dem Lichte ausgesetzt, explodirt das Acetylen unter Abscheidung von Kohle; unter gewissen Bedingungen aber vereinigt es sich damit zu einer öligen Füssigkeit $\left.\begin{matrix}\Theta_2 H_2'' \\ Cl_2\end{matrix}\right\}$. Auch mit Brom verbindet es sich zu Acetylendi- und Acetylentetrabromid: $\Theta_2 H_2 Br_2$ und $\Theta_2 H_2 Br_4$, mit Jod giebt es festes, farbloses Acetylenjodid: $\Theta_2 H_2 J_2$.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Acetylen auf unter Bildung von Acetylenschwefelsäure, welche mit Baryt ein lösliches, krystallisirbares Salz liefert. Wird die Acetylenschwefelsäure mit Wasser gekocht, so destillirt eine flüchtige Flüssigkeit von reizendem Geruch. Durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht das Acetylen in Aethylen über: $\Theta_2 H_2 + 2 H = \Theta_2 H_4$.

Bildung.

Die Bildungsweisen des Acetylens sind mannigfache. Acetylen bildet sich, wenn zahlreiche organische Verbindungen, wie Aether, Alkohol, Aldehyd, Chloroform, Methylhydrür, Aethylen, einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt werden und wenn Kohlenstoffcalcium mit Wasser zusammengebracht wird. Man erhält es ferner bei der Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf Aethylenbromür, $\Theta_2 H_4 Br_2$, oder auch auf Monobromäthylenbromür, $\Theta_2 \widehat{H_3 Br}, Br_2$:

$$\underset{\text{Aethylenbromür}}{\Theta_2 H_4 Br_2} + 2 KH\Theta = \underset{\text{Acetylen}}{\Theta_2 H_2} + 2 KBr + 2 H_2\Theta$$

Acetylen bildet sich auch, wenn man kräftige Funken eines Inductionsapparates durch Sumpfgas schlagen lässt.

Kann direct aus Kohle und Wasserstoffgas dargestellt werden.

Ganz besonders interessant aber als bisher einziges derartiges Beispiel ist die directe Bildung des Acetylens aus Kohle und Wasserstoffgas. Man erhält nämlich Acetylen, wenn der elektrische Flammenbogen aus Gaskohlespitzen im Wasserstoffgase erzeugt wird. Im Leuchtgas sind stets geringe Mengen von Acetylen enthalten.

Digitized by Google

Allylen: $C_3 H_4''\}$.

Farbloses Gas von unangenehmem Geruch, brennt mit russender Flamme, erzeugt in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen zeisiggelben Niederschlag, der beim Erhitzen detonirt und mit Salzsäure behandelt reines Allylen entwickelt. Mit Quecksilberoxydulsalzen giebt das Allylen einen grauen, mit Silberoxydsalzen einen weissen Niederschlag; letzterer explodirt beim Erhitzen mit röthlicher Flamme. Allylen.

Die Silberverbindung: Allylensilber, $C_3 H_3 Ag$, ist ein weisser krystallinischer Niederschlag, der sich beim Einleiten von Allylengas in eine ammoniakalische Silbersalpeterlösung bildet.

Das Allylen verbindet sich mit Brom zu Allylendi- und Allylentetrabromid, $C_3 H_4 Br_2$ und $C_3 H_4 Br_4$. Es sind schwere, bei ziemlich hoher Temperatur siedende Flüssigkeiten.

Man erhält es durch Einwirkung von kochender weingeistiger Kalilösung auf Monobrompropylen (einfach-gebromtes Propylen):

$$\underset{\text{Monobrompropylen}}{C_3 H_5 Br} + KHO = \underset{\text{Allylen}}{C_3 H_4} + KBr + H_2O$$

Auch aus Propylenbromür, $C_3 H_6 Br_2$, erhält man durch Behandlung mit weingeistiger Kalilösung Allylen.

Crotonylen: $C_4 H_6''\}$.

Unter + 15° C. bewegliche Flüssigkeit, bei + 18° C. siedend und sich in ein farbloses Gas von stark lauchartigem Geruch verwandelnd. Verbindet sich mit 2 At. Brom zu einer flüssigen bei 148° C. siedenden Flüssigkeit, mit 4 At. Brom zu einem festen Tetrabromid. Crotonylen.

Wird in analoger Weise wie das Allylen durch Behandlung von einfach gebromtem Butylen: $C_4 \widehat{H_7 Br}$, mit weingeistiger Kalilösung dargestellt.

Valerylen: $C_5 H_8''\}$.

Sehr bewegliche, farblose Flüssigkeit, leichter als Wasser, wenig löslich darin, von durchdringend lauchartigem Geruch und bei + 44° bis + 46° C. siedend. Wird von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung nicht absorbirt und verbindet sich unter starker Erhitzung mit Brom zu Valerylendi- und Tetrabromid. Ersteres ist flüssig, letzteres fest. Valerylen.

Die Bildungsweise des Valerylens ist der des Crotonylens und Allyllens analog.

Erythrit.

Syn. Erythroglucin. Erythromannit. Phycit.

$$\left.\begin{matrix} C_4 H_6^{IV} \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_4 \qquad\qquad C_4 H_6\{(OH)_4$$

Typenformel. Structurformel.

Dieser vieratomige Alkohol stellt grosse, farblose diamantglänzende Krystalle des quadratischen Systems dar, von schwach süssem Geschmack, Erythrit.

Digitized by Google

beim Erhitzen auf 120° schmelzend, stärker erhitzt sich zersetzend; es bildet sich dabei ein zuckerähnliches Zersetzungsproduct, welches alkalische Kupferoxydlösungen reducirt. In Wasser ist der Erythrit leicht löslich, wenig aber in Alkohol.

Mit Kalihydrat geschmolzen, liefert er Oxalsäure und Essigsäure unter Wasserstoffgasentwickelung.

Platinmohr führt ihn in verdünnter Lösung in eine der Mannitsäure ähnliche Erythritsäure: $C_4H_4\Theta(\Theta H)_4$, über, bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure.

Ganz analog dem Mannit endlich liefert der Erythrit mit organischen Säuren neutrale und saure Aether; mit Salpetersäure liefert er Nitroerythrit und mit Schwefelsäure eine gepaarte Säure, die Erythritschwefelsäure. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff liefert er Isobutyljodür:

$$\underset{\text{Erythrit}}{C_4H_{10}\Theta_4} + 7\,HJ = \underset{\text{Isobutyljodür}}{C_4H_9J} + 4\,H_2\Theta + 6\,J$$

Nitroerythrit.

Nitroerythrit. Salpetersaurer Erythritäther: $\left.\begin{matrix} C_4H_6^{IV} \\ (N\Theta_2')_4 \end{matrix}\right\}\Theta_4$, stellt grosse weisse Krystalle dar, die beim Schlagen mit dem Hammer heftig explodiren.

Ihrer Formel nach steht die Weinsäure in einer ähnlichen Beziehung zum Erythrit, wie die Bernsteinsäure zum Butylenalkohol:

Butylenalkohol	Bernsteinsäure	Erythrit	Weinsäure
$CH_2(\Theta H)$	$C\Theta(\Theta H)$	$CH_2(\Theta H)$	$C\Theta(\Theta H)$
CH_2	CH_2	$CH(\Theta H)$	$CH(\Theta H)$
CH_2	CH_2	$CH(\Theta H)$	$CH(\Theta H)$
$CH_2(\Theta H)$	$C\Theta(\Theta H)$	$CH_2(\Theta H)$	$C\Theta(\Theta H)$

Der Erythrit kommt als oxalsaurer Erythrit in gewissen Flechtenarten vor, namentlich der *Roccella Montagnei* und bildet sich beim Erhitzen der Erythrinsäure (s. unten) oder des Pikroerythrins mit Alkalien. Auch in einer Alge: *Protococcus vulgaris*, hat man ihn aufgefunden und als Phycit bezeichnet.

Als sechsatomiger Alkohol muss aufgefasst werden der

Mannit.

Syn. Mannazucker.

$$\underset{\text{Typenformel.}}{\left.\begin{matrix} C_6H_8^{VI} \\ H_6 \end{matrix}\right\}\Theta_6} \qquad \underset{\text{Structurformel.}}{C_6H_8\{(\Theta H)_6}$$

Mannit.

Der Mannit stellt farblose, seidenglänzende Nadeln dar, die in Wasser und kochendem Alkohol leicht, in Aether dagegen wenig löslich sind. Seine Lösungen sind optisch unwirksam. Er besitzt einen süssen Geschmack. Wird der Mannit auf 160° C. erhitzt, so schmilzt er, bei 200° C. verliert er 1 Mol. Wasser und verwandelt sich in Mannitan: $C_6H_{12}\Theta_5$,

Digitized by Google

eine süss schmeckende, syrupartige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Verbindung, welche bei längerer Berührung mit Wasser allmählich wieder in Mannit zurückverwandelt wird. In höherer Temperatur zersetzt sich der Mannit vollständig. Platinmohr führt ihn in die der Glycerinsäure ähnliche syrupartige Mannitsäure: $Ɵ_6 H_{12} \Theta_7$ und einen direct gährungsfähigen, aber optisch-inactiven Zucker über (Mannitose). Die Bildung der Mannitsäure ist jener der Glycerinsäure analog:

$$\underset{\text{Glycerin}}{Ɵ_3 H_8 \Theta_3} - 2\,H + \Theta = \underset{\text{Glycerinsäure}}{Ɵ_3 H_6 \Theta_4}$$

$$\underset{\text{Mannit}}{Ɵ_6 H_{14} \Theta_6} - 2\,H + \Theta = \underset{\text{Mannitsäure}}{Ɵ_6 H_{12} \Theta_7}$$

Unter dem Einflusse gewisser thierischer Fermente geht der Mannit ebenfalls in gährungsfähigen Zucker über, der dann weiterhin sich in Alkohol und Milchsäure umsetzt.

Concentrirte Jodwasserstoffsäure wirkt auf Mannit in analoger Weise ein, wie auf Glycerin und Erythrit. Es entsteht Isohexyljodür:

$$\underset{\text{Mannit}}{Ɵ_6 H_{14} \Theta_6} + 11\,HJ = \underset{\text{Isohexyljodür}}{Ɵ_6 H_{13} J} + 6\,H_2\Theta + 10\,J$$

Mit concentrirter Schwefelsäure liefert er Mannitschwefelsäure: $Ɵ_6 H_{14} S_3 \Theta_{15}$, mit concentrirter Salpetersäure Zuckersäure (s. u.) und Oxalsäure.

Gegen organische Säuren verhält sich der Mannit ähnlich wie Glycerin. Er verbindet sich damit unter Austritt von Wasser zu den Glyceriden entsprechenden Verbindungen. Man erhält sie direct durch Einwirkung der betreffenden Säuren auf Mannit, oder Mannitan bei höherer Temperatur und in zugeschmolzenen Röhren. Bei geeigneter Einwirkung zerfallen sie in die Säuren und Mannitan.

Ein Gemisch von Salpeter-Schwefelsäure führt Mannit in seinen sapetersauren Aether über: in

Nitromannit: $\left.\begin{matrix} Ɵ_6 H_8'' \\ (N\Theta_2)_6 \end{matrix}\right\}\Theta_6.$

Derselbe bildet weisse, seidenglänzende, feine Nadeln, die nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, aber leicht in kochendem Alkohol und Aether löslich sind. Bei vorsichtigem Erhitzen schmilzt er, bei stärkerem verbrennt er mit schwacher Verpuffung. Durch Schlag dagegen explodirt er mit heftigem Knall. *Nitromannit explodirt durch Schlag*

Man hat den Nitromannit statt des Knallquecksilbers in den Zündhütchen mit Vortheil angewendet. Bei längerem Aufbewahren scheint er sich aber zu zersetzen.

Durch Behandlung mit Schwefelammonium wird er in gewöhnlichen Mannit zurückverwandelt. Verhält sich demnach von den Nitroverbindungen verschieden.

Vorkommen. Der Mannit ist am reichlichsten in der Manna enthalten, dem eingetrockneten Safte der Mannaesche: *Fraxinus ornus*, *Vorkommen*

Digitized by Google

der durch Einschnitte in die Rinde dieser Bäume gewonnen wird. Auch in dem freiwillig ausschwitzenden Safte vieler anderer Pflanzen, der Kirsch- und Aepfelbäume, der Lärche, in der Sellerie, in vielen Algen und Schwämmen, im Honigthau mehrerer Pflanzen findet sich Mannit. Die beste Sorte Manna führt den Namen *Manna cannellata*.

Bildung und Darstellung.

Bildung und Darstellung. Die einfachste Art, den Mannit darzustellen, besteht darin, die Manna mit kochendem Alkohol auszuziehen und den beim Erkalten sich ausscheidenden Mannit durch Umkrystallisiren zu reinigen.

Mannit bildet sich aber auch aus Zucker. Wenn man durch Säuren modificirten Rohrzucker mit Natriumamalgam behandelt, geht er in Mannit über. Bei der sogenannten schleimigen Gährung des Zuckers, sowie bei der Milchsäuregährung des Zuckers bildet sich immer auch Mannit. Wenn man berücksichtigt, dass der Zucker, um in Mannit überzugehen, 2 At. H aufnehmen muss, so erscheint es nach Obigem bemerkenswerth, dass ebensowohl bei der schleimigen Gährung, wie bei der Milchsäuregährung, sich Wasserstoff entwickelt, sonach Wasserstoff *in statu nascendi* zugegen ist.

Ihren Formeln nach stehen noch zwei Säuren zum Mannit in näherer Beziehung: die isomeren Säuren: Zucker- und Schleimsäure.

Zucker- und Schleimsäure verhalten sich zur Mannitsäure wie die Oxalsäure zur Glycolsäure:

$$\underset{\text{Mannitsäure}}{\Theta_6 H_{12} \Theta_7} - 2H + \Theta = \underset{\text{Zucker- und Schleimsäure}}{C_6 H_{10} \Theta_8}$$

$$\underset{\text{Glycolsäure}}{\Theta_2 H_4 \Theta_3} - 2H + \Theta = \underset{\text{Oxalsäure}}{\Theta_2 H_2 \Theta_4}$$

Zuckersäure erhält man in der That durch Oxydation des Mannits mit Salpetersäure und die typischen Formeln dieser Säuren gestalten sich im Verhältniss zum Mannit wie folgt:

$$\underset{\text{Mannit}}{\left.\begin{matrix}\Theta_6 H_8{}^{VI} \\ H_6\end{matrix}\right\} \Theta_6} \qquad \underset{\text{Mannitsäure}}{\left.\begin{matrix}\Theta_6 H_6 \Theta^{VI} \\ H_6\end{matrix}\right\} \Theta_6} \qquad \underset{\text{Zuckersäure}}{\left.\begin{matrix}\Theta_6 H_4 \Theta_2{}^{VI} \\ H_6\end{matrix}\right\} \Theta_6}$$

Ebenfalls zu polyatomigen Alkoholen zählend und dem Mannit jedenfalls sehr nahe verwandt erscheinen:

Dulcit.

Dulcit (Dulcin, Melampyrin): $\Theta_6 H_{14} \Theta_6$. Dieser dem Mannit isomere Körper ist im Kraut von *Melampyrum nemorosum*, in *Scrofularia nodosa*, in *Rhinanthus crista galli*, wahrscheinlich auch in *Evonymus europaeus* und in einer aus Madagascar stammenden unbekannten Mannaart enthalten.

Der Dulcit (Dulcose) bildet grössere Krystalle des monoklinoëdrischen Systems, die schwach süss schmecken, bei 190° C. schmelzen und in höherer Temperatur sich zersetzen. Vom Mannit unterscheidet er sich durch die Form der Krystalle und beinahe vollständige Unlöslichkeit in siedendem Alkohol. Im Uebrigen kommen seine Eigenschaften mit denen des Mannits überein, mit dem er, wie obige Formel zeigt, auch gleich zusammengesetzt ist. Bei der Oxydation mit Salpetersäure

Digitized by Google

dagegen liefert er nicht Zuckersäure und Oxalsäure, sondern Schleimsäure und etwas Traubensäure. Gegen Jodwasserstoff verhält er sich wie der Mannit.

Quercit: $C_6H_{12}O_5$, ist ein aus den Eicheln dargestellter, süss schmeckender, mannitähnlicher Stoff. Er krystallisirt in farblosen, wohlausgebildeten Prismen, schmilzt bei 235° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur. Mit Salpetersäure liefert er nur Oxalsäure, mit Salpetersäure und Schwefelsäure eine detonirende Nitroverbindung, die aber nicht krystallisirbar ist; in seinen übrigen Eigenschaften gleicht er dem Mannit, von dem er sich, wie das mit ihm isomere Mannitan und die unten folgende Verbindung durch $- H_2O$ in der Zusammensetzung unterscheidet. Quercit

Pinit: $C_6H_{12}O_5$, ist dem Quercit isomer und wird aus einer in Californien vorkommenden Pinusart, *Pinus Lambertiana*, gewonnen. Er krystallisirt in harten warzigen Krystallgruppen; schmeckt fast so süss wie Rohrzucker, löst sich leicht in Wasser, aber fast nicht in absolutem Alkohol und seine Lösungen drehen die Polarisationsebene nach rechts. Alkalische Kupferoxydlösungen reducirt er auch nach Behandlung mit verdünnten Säuren nicht und ist nicht gährungsfähig. Pinit.

Zu den polyatomigen Alkoholen gehören wahrscheinlich noch die Kohlehydrate und Glucoside. Allein unsere Kenntnisse darüber sind noch zu mangelhaft, um diese Stoffe ins System einreihen zu können. Wir werden sie weiter unten collectiv abhandeln.

Zu den polyatomigen Alkoholen stehen in näherer Beziehung zwei isomere Säuren: die Zucker- und Schleimsäure, die wir aus diesem Grunde hier anschliessen.

Schleimsäure.

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4O_2^{VI}\\H_6\end{matrix}\right\}O_6 \qquad\qquad C_4H_4^{VI}\left\{\begin{matrix}CO(OH)\\CO(OH)\\(OH)_4\end{matrix}\right.$$

Typenformel. Structurformel.

Weisse, sich sandig anfühlende mikroskopische Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, unlöslich in Alkohol. Concentrirte Salpetersäure verwandelt sie in Kohlensäure und Oxalsäure, schmelzendes Kalihydrat in Essigsäure und Oxalsäure, der trockenen Destillation unterworfen, geht sie in Pyroschleimsäure: $C_5H_4O_3$ und Kohlensäure über: Schleimsäure.

$$\underset{\text{Schleimsäure}}{C_6H_{10}O_8} = \underset{\text{Pyroschleimsäure}}{C_5H_4O_3} + 3H_2O + CO_2$$

Die Schleimsäure ist sechsatomig und zweibasisch.

Die bis nun dargestellten schleimsauren Salze sind meist neutrale, sie lösen sich nicht, oder nur schwierig in Wasser.

Digitized by Google

Auch einige Aether und Aethersäuren der Schleimsäure hat man dargestellt. Sie bieten kein besonderes Interesse dar, wohl aber ist theoretisch wichtig der Tetracetylschleimsäure-Aethyläther:

Tetracetyl-schleimsäureäthyläther.

$\left.\begin{matrix}(\Theta_2 H_3 \Theta')_4 \\ \Theta_6 H_4 \Theta_2{}^{VI} \\ (\Theta_2 H_5{}')_2\end{matrix}\right\} \Theta_6$, farblose, stark glasglänzende Krystalle, bei 177° C. schmelzend und unzersetzt sublimirbar, leicht löslich in kochendem Alkohol.

Man erhält diese Verbindung durch Einwirkung von Chloracetyl auf Schleimsäureäthyläther. Sie liefert einen Beweis für die sechsatomige Natur der Säure.

Vorkommen.

Die Schleimsäure ist in der Natur fertig gebildet nicht nachgewiesen, sie bildet sich beim Kochen des Milchzuckers, Gummis und Pflanzenschleims (daher der Name) mit Salpetersäure, wobei auch Weinsäure gebildet wird.

Von sonstigen Derivaten der Schleimsäure ist nur das Amid dargestellt.

Behandelt man Schleimsäure mit Phosphorchlorid, so erhält man eine krystallisirbare chlorhaltige Verbindung: $\Theta_6 H_2 Cl_2 \Theta_2 Cl_2$, welche als Chlormuconsäurechlorid bezeichnet wird:

$$\underset{\text{Schleimsäure}}{\Theta_6 H_{10} \Theta_8} + 6 PCl_5 = \underset{\text{Chlormuconsäurechlorid}}{\Theta_6 H_2 Cl_2 \Theta_2 Cl_2} + 6 PCl_3 \Theta + 8 HCl$$

Durch Kochen mit Wasser verwandelt sich dieses Chlorid in Chlormuconsäure: $\Theta_6 H_4 Cl_2 \Theta_4$ und Salzsäure. Durch Behandlung mit Wasserstoff wird ihr das Chlor entzogen, aber für die 2 Atome Chlor treten 4 Atome Wasserstoff ein und man erhält die

Muconsäure.

Muconsäure: $\Theta_6 H_8 \Theta_4$, weisse, bei 195° schmelzende blättrige Krystalle, leicht in Weingeist, schwierig in Aether und kaltem Wasser löslich. Die Säure ist zweibasisch, ihre Salze krystallisiren aber nicht.

Pyroschleimsäure: $\Theta_5 H_4 \Theta_3$.

Pyroschleimsäure.

Lange, weisse, bei 134° C. schmelzende, aber schon bei 100° C. sublimirende Nadeln, leicht löslich in kochendem Wasser oder Weingeist. Die Säure ist einbasisch. Bildet sich bei der trockenen Destillation der Schleimsäure und bei der Behandlung von Furfurol mit Silberoxyd.

Furfurol.

Furfurol (Aldehyd der Pyroschleimsäure): $\Theta_5 H_4 \Theta_2$. Man erhält das Furfurol (auch künstliches Ameisenöl genannt) durch Destillation von Mehl, Kleie, Sägespähnen, Leinölkuchen und anderer Stoffe mehr mit verdünnter Schwefelsäure. Man sättigt das Destillat mit Kali, und rectificirt, wobei mit dem Wasser Oeltropfen übergehen, die durch Chlorcalcium entwässert werden.

So erhalten ist das Furfurol eine farblose, am Lichte sich bald gelb und braun färbende Flüssigkeit von 1,165 specif. Gewicht, bei 163° C. siedend. Das Furfurol riecht zimmtähnlich, färbt die Haut stark gelb, und löst sich schon in kaltem Wasser ziemlich reichlich, in Alkohol und Aether aber sehr leicht.

Digitized by Google

In Berührung mit Ammoniak verwandelt es sich sofort in Furfuramid: $C_{15}H_{12}N_2O_3$,

$$3(C_5H_4O_2) + 2NH_3 = C_{15}H_{12}N_2O_3 + 3H_2O$$
Furfurol Furfuramid

welches durch Salzsäure sich wieder in Furfurol und Ammoniak spaltet, durch Kochen mit Kali aber in die isomere Base Furfurin übergeht. Das Furfurin bildet farblose, kleine Prismen, ist geschmack- und geruchlos, leicht löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 100° C., reagirt alkalisch und bildet mit Säuren leicht krystallisirbare Salze. Es scheint eine Nitrilbase zu sein. Furfurin.

Mit sauren schwefligsauren Alkalien vereinigt es sich zu krystallisirenden Doppelverbindungen, beim Kochen mit Silberoxyd und Wasser wird es in Pyroschleimsäure verwandelt:

$$C_5H_4O_2 + Ag_2O = C_5H_4O_3 + 2Ag$$
Furfurol Pyroschleimsäure

Bei der Behandlung mit Schwefelammonium nimmt das Furfurol 1 At. Schwefel auf, unter Austritt von 1 At. Sauerstoff und geht in Thiofurfurol, C_5H_4OS, über, welches als weisses krystallinisches Pulver niederfällt. Der trockenen Destillation unterworfen, zerfällt es in Schwefelkohlenstoff und in einen krystallisirbaren Körper von der Formel $C_9H_8O_2$. Thiofurfurol.

Mit dem Furfurol wahrscheinlich identisch ist das durch Destillation mehrerer Fucusarten mit verdünnter Schwefelsäure darstellbare Fucusol. Fucusol.

Zuckersäure.

Der Schleimsäure isomer. Spröde, amorphe, farblose Masse, zerfliesslich, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Ihre Lösung lenkt (wenn die Säure aus Rohrzucker dargestellt wurde) den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab. Färbt sich auf 100° C. erhitzt braun, reducirt aus ammoniakalischer Silberlösung und aus Goldlösung Metall und ist überhaupt sehr leicht zersetzbar. Zuckersäure.

Mit Kalihydrat erhitzt, zerfällt sie in Essigsäure und Oxalsäure, Salpetersäure verwandelt sie zuerst in Weinsäure, dann in Oxalsäure.

Die Zuckersäure ist zweibasisch und bildet mit 1 und 2 At. Metall saure und neutrale zum Theil krystallisirbare Salze; mit Blei liefert sie aber auch ein Salz mit 3 At. Blei Pb″ = 6 At. Wasserstoff, wonach sie ebenfalls sechsatomig erscheint. Auch der Aethyläther und ein Amid sind dargestellt.

Die Zuckersäure bildet sich beim Erhitzen von Rohrzucker, Milchzucker, Stärkemehl, Mannit und anderen ähnlichen Stoffen mit Salpetersäure.

Digitized by Google

Bisher isolirt stehende mehratomige Säuren.

Chelidonsäure: $\left.\begin{matrix}C_7HO_3''' \\ H_3\end{matrix}\right\} O_3 + H_2O$

Typenformel.

Chelidonsäure.

Farblose Nadeln, in Wasser und Weingeist löslich, bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft verwitternd, bei 100° C. ihr Krystallwasser vollständig verlierend. Zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Entwickelung von Kohlensäure in noch nicht näher studirte Producte, worunter eine Säure. Die Chelidonsäure schmeckt und reagirt sauer und löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwickelung auf.

Chelidonsaure Salze.

Die Chelidonsäure ist dreibasisch, sie bildet daher drei Reihen von Salzen. Die sauren Salze sind farblos, wenn die Base ungefärbt ist, meist krystallisirbar und in Wasser löslich, die neutralen gelb, amorph oder krystallisirt, die löslichen färben das Wasser sehr intensiv.

Vorkommen und Darstellung.

Vorkommen und Darstellung. Die Chelidonsäure kommt in Verbindung mit Kalk und organischen Basen und neben Aepfelsäure in allen Organen von *Chelidonium majus* vor.

Sie wird aus dem Safte der blühenden Pflanze gewonnen, indem man selben nach Abscheidung des Albumins mit einem Bleisalze ausfällt, das gefällte chelidonsaure Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff zerlegt, das saure Filtrat mit Kreide sättigt, die Lösung des chelidonsauren Kalks zur Krystallisation verdunstet und das Kalksalz durch Salpetersäure zerlegt.

Neben der Chelidonsäure findet sich in Chelidonium majus zuweilen eine andere sublimirbare und krystallisirbare Säure: die Chelidoninsäure. Sie ist noch nicht näher studirt.

Sonstige Derivate der Chelidonsäure sind nicht bekannt.

Mekonsäure: $\left.\begin{matrix}C_7HO_4''' \\ H_3\end{matrix}\right\} O_3 + 3\,H_2O.$

Mekonsäure.

Die Mekonsäure krystallisirt in weissen, glimmerartigen Schuppen, die bei 100° C. ihr sämmtliches Krystallwasser verlieren und sich in eine weisse, undurchsichtige Masse verwandeln. Die Mekonsäure reagirt und schmeckt stark sauer, löst sich schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser, und ist auch in Alkohol und Aether löslich.

Digitized by Google

Wird die Mekonsäure längere Zeit mit Wasser gekocht, oder mit kochender Salzsäure behandelt, so geht sie unter Entwickelung von Kohlensäure in eine zweibasische krystallisirbare Säure: die Komensäure, über:

Komensäure und Pyrokomensäure

$$\Theta_7 H_4 \Theta_7 = \Theta_6 H_4 \Theta_5 + \Theta\Theta_2$$

Mekonsäure Komensäure

Auch beim Erhitzen der Mekonsäure auf 200° C. wird Komensäure gebildet; erhitzt man aber stärker, so geht unter weiterem Austritt von Kohlensäure abermals eine Zersetzung vor sich und es sublimirt die einbasische Pyrokomensäure: $\Theta_5 H_4 \Theta_3$:

$$\Theta_6 H_4 \Theta_5 = \Theta_5 H_4 \Theta_3 + \Theta\Theta_2$$

Komensäure Pyrokomensäure

Durch Salpetersäure wird die Mekonsäure in Oxalsäure und Cyanwasserstoffsäure zersetzt, durch concentrirte Kalilauge in Kohlensäure und Oxalsäure. Mit Wasserstoff *in statu nascendi* scheint sie sich direct zu verbinden und demnach zu den ungesättigten Säuren zu gehören.

Mekonsaure Salze.

Die Mekonsäure ist dreibasisch und bildet daher drei Reihen von Salzen, von denen die mit 1 und 2 At. Metall, sonach die sauren genauer gekannt sind. Sie sind in Wasser zum Theil schwierig löslich, unlöslich in Alkohol. Ihre Auflösungen, so wie die der freien Mekonsäure werden durch Eisenoxydsalze ganz charakteristisch blutroth gefärbt, und zwar ist diese Reaction so sehr empfindlich, dass sie auch bei der geringsten vorhandenen Spur von Mekonsäure noch eintritt. Schwächere Säuren heben die Färbung nicht auf, wohl aber unterchlorigsaure Salze.

Verhalten gegen Eisenoxydsalze.

Goldchlorid, welches eine ähnliche durch Schwefelcyanmetalle in Eisenoxydsalzen hervorgebrachte Färbung zerstört, bleibt auf die durch Mekonsäure hervorgebrachte Färbung ohne Wirkung.

Man benutzt dieses Verhalten der Mekonsäure zum Nachweise des Opiums, namentlich in gerichtlich-chemischen Fällen (bei Opiumvergiftungen).

Mekonsaures Silberoxyd.

Mit Silber giebt die Mekonsäure ein neutrales $\left.\begin{matrix}\Theta_7 H \Theta_4{}''' \\ Ag_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$ und einfach saures Salz $\left.\begin{matrix}\Theta_7 H \Theta_4{}''' \\ H . Ag_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$.

Ersteres ist ein gelbes, sich in der Hitze mit schwacher Explosion zersetzendes Pulver; Letzteres, welches man beim Vermischen einer Mekonsäurelösung mit salpetersaurem Silberoxyd erhält: ein weisser, pulveriger Niederschlag, geht beim Kochen mit Wasser in neutrales, gelbes Salz über und verwandelt sich durch Erwärmen mit Salpeter unter Aufbrausen in Cyansilber, beim Erkalten scheidet sich oxalsaures Silberoxyd aus. Dieses Verhalten ist für das mekonsaure Silberoxyd charakteristisch und dient neben der Reaction mit Eisenoxydsalzen zur Erkennung der Mekonsäure.

Vorkommen.

Vorkommen. Die Mekonsäure ist ein Bestandtheil des Opiums, des eingedickten Milchsaftes der unreifen Samenkapseln von *Papaver somniferum*, eines sehr wichtigen Arzneimittels und heftigen Giftes.

Digitized by Google

Darstellung. Darstellung. Man stellt die Mekonsäure dar, indem man den wässerigen Auszug des Opiums mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und hierauf durch Zusatz von Chlorcalcium den mekonsauren Kalk ausfällt; man zersetzt diesen durch Salzsäure und erhält so die freie Mekonsäure.

Derivate der Mekon- und Komensäure. Von den Derivaten der Mekonsäure sind ferner noch Aethyl- und Diäthylmekonsäure dargestellt. Von der Komensäure auch eine Aminsäure. Sie bieten kein weiteres Interesse dar. Auch Chlor- und Bromsubstitutionsderivate sind bekannt. Von der Chelidonsäure unterscheidet sich die Mekonsäure durch 1 At. Sauerstoff, welches sie mehr enthält.

Krokonsäure, Rhodizonsäure, Leukonsäure. Wir erwähnen ferner noch drei organische wenig studirte Säuren, die Krokonsäure: $\Theta_5 H_2 \Theta_5$, die Rhodizonsäure: $\Theta_5 H_4 \Theta_6$ und die Leukonsäure: $\Theta_5 H_8 \Theta_9$, von denen die beiden ersten in dem schwarzen Rückstande von der Kaliumbereitung aus kohlensaurem Kali und Kohle enthalten sind, während die Leukonsäure bei der Behandlung von Krokonsäure mit Salpetersäure und Chlor entsteht. Die beiden ersteren Säuren sind krystallisirbar, die letztere stellt eine gummiartige Masse dar. Die Krokonsäure ist, wie es scheint, zweibasisch, Rhodizon- und Leukonsäure dagegen sind dreibasisch.

Digitized by Google

Vierter Abschnitt.

Haloidradicale.

Allgemeines.

Der Hauptrepräsentant dieser Radicale ist das Cyan, CN, welches in seinem ganzen Verhalten die Salzbildner: Chlor, Brom und Jod so vollständig nachahmt, dass es von manchen Chemikern in der anorganischen Chemie bei diesen abgehandelt wird. Die Eigenschaften, die wir im ersten Theile dieses Werkes den Salzbildnern zukommend hervorgehoben haben, kommen in der That alle auch dem Cyan zu. Es verbindet sich mit Metallen direct zu Cyanmetallen, die sich ganz wie Haloidsalze verhalten und von denen einige sogar mit den Chlor-, Brom- und Jodmetallen isomorph sind, es vereinigt sich mit Wasserstoff zu einer Wasserstoffsäure, die vollkommen den Charakter der Wasserstoffsäuren zeigt und es sind in dieser Säure: der Blausäure, ähnlich wie in der Salzsäure gleiche Volumina Cyan und Wasserstoff ohne Verdichtung vereinigt.

Durch Polymerisirung des Cyans und Eintritt gewisser Metalle entstehen eigenthümliche metallhaltige Verbindungen, in welchen die Eigenschaften der Metalle so vollständig maskirt sind, dass sie durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachgewiesen werden können. Man nimmt in ihnen eigenthümliche metallhaltige Radicale an.

Charakteristisch ist es ausserdem für das Cyan, dass es unter Mitwirkung von Wasser sich sehr leicht in die Carboxylgruppe: $\mathrm{C}\Theta_2\mathrm{H}$ und Ammoniak umsetzt:

$$\mathrm{CN} + 2\,\mathrm{H_2}\Theta = \mathrm{C}\Theta_2\mathrm{H} + \mathrm{NH_3},$$

so dass nach gewissen Reactionen die Cyanverbindungen als Ammoniakderivate des Carbonyls, nach anderen dagegen als die Nitrile fetter und anderer Säuren aufgefasst werden können.

Digitized by Google

Cyanverbindungen.

Radical Cyan. Symb. Cy. ƏN'.

Cyan.

Die Structur dieses einwerthigen Radicals kann kaum zweifelhaft sein; indem ein dreiwerthiges Stickstoffatom sich an ein vierwerthiges Kohlenstoffatom anlagert, bleibt eine Verwandtschaftseinheit des letzteren ungesättigt und fungirt daher die Atomgruppe als einwerthiges Radical. Graphisch lässt sich das Radical Cyan so darstellen:

Sogenanntes freies Cyan. Dicyan.

Typenformel. Structurformel.

Nach obiger Formel des sogenannten freien Cyans wäre dieses keineswegs das Radical Cyan, sondern ein gesättigtes Molekül:

und dies wird einmal begründet durch seine Dampfdichte, die, auf $(ƏN)_2$ bezogen, das normale Dampfvolumen (2 Vol.) ergiebt, während die Formel ƏN nur 1 Vol. entsprechen würde. Dann aber stellt die Theorie die Existenzfähigkeit freier Radicale überhaupt in Abrede.

Dicyan (Cyangas).

Farbloses, coërcibles Gas von 1,806 specif. Gew. und eigenthümlichem, stechendem, an Blausäure erinnerndem Geruch. Bei einem Drucke von nahezu 3 Atmosphären wird es zu einer wasserhellen dünnen Flüssigkeit verdichtet, welche bei — 35° C. eisähnlich erstarrt. Das Gas ist brennbar und verbrennt angezündet mit schöner purpurfarbener Flamme unter Freiwerden des Stickstoffs zu Kohlensäure. In Wasser und Alkohol ist es löslich, in besonders reichlicher Menge in letzterem, der sein 22faches Volumen Cyangas absorbirt. In Lösung zersetzt sich dasselbe aber allmählich unter Bildung mehrerer Producte, worunter Harnstoff. Diese Zersetzung erfolgt unter Betheiligung der Elemente des Wassers, welche sich mit dem Cyan vereinigen.

Synthetische Bildungsweisen des Cyans.

Bildung. Das Cyan kann nicht auf directem Wege aus Kohlenstoff und Stickstoff erzeugt werden; der Ausgangspunkt für seine Darstellung sind stets gewisse Cyanmetalle. Diese aber bilden sich auf mehrfache Weise:

1) Wenn stickstoffhaltige organische Stoffe bei Gegenwart von Alkalien geglüht werden; in diesem Falle vereinigt sich der Kohlenstoff der organischen Substanz mit dem Stickstoff derselben zu

Digitized by Google

Cyan, welches an das Alkalimetall tritt und damit ein Cyanmetall bildet.

2) Wenn man Stickstoffgas über ein zum Glühen erhitztes Gemenge von Kohle und kohlensaurem Kali leitet. Auch hier steigert die Gegenwart eines Alkalis die Affinität des Stickstoffs zum Kohlenstoff und wird Cyankalium gebildet.

3) Man erhält Cyankalium, wenn man Stickstoffgas und Kohlensäuregas gleichzeitig über erhitztes Kalium leitet.

4) Ebenso, wenn ein Gemenge von Ammoniak- und Kohlensäuregas über erhitztes Kalium geleitet wird, oder stickstoffhaltige organische Substanzen mit Kalium geglüht werden.

Bei allen diesen Bildungsweisen kommt es darauf an, Kohlenstoff und Stickstoff *in statum nascendi* zu versetzen und zwar bei Gegenwart eines Metalles, welches sich mit dem Cyan zu einem nichtflüchtigen Cyanmetall vereinigen kann.

Diese Bildungsweisen des Cyans sind synthetische; als Product der Zersetzung organischer Verbindungen treten aber Cyan und Cyanverbindungen vielfach auf, so bei der Oxydation vieler organischer Verbindungen, auch stickstofffreier durch Salpetersäure, bei der trocknen Destillation des oxalsauren Ammoniaks und anderer Basen, bei der Gährung des Amygdalins u. s. w.

Darstellung.

Darstellung. Die bequemste Weise, das Cyangas darzustellen, ist eine der Darstellung des Sauerstoffgases aus Quecksilberoxyd (vgl. Bd. I, S. 79) vollkommen analoge. Man erhitzt nämlich Quecksilbercyanid, welches dabei in metallisches Quecksilber und Cyangas zerfällt. Letzteres muss über Quecksilber aufgefangen werden. Zur Darstellung des Cyans kann auch derselbe Apparat dienen, den man zur Darstellung des Sauerstoffs aus Quecksilberoxyd anzuwenden pflegt. Es bleibt dabei in der Retorte ein brauner pulverförmiger Körper zurück, der dieselbe Zusammensetzung besitzt wie das Cyan selbst. Erhitzt man ihn, so geht er wirklich in Cyangas über. Man hat ihn Paracyan genannt.

Paracyan.

Cyanwasserstoff, Cyanwasserstoffsäure.

Syn. Blausäure, *Acidum hydrocyanicum*.

$$\left.\begin{matrix}CN'\\H\end{matrix}\right\}$$

Typenformel.

CNH

Structurformel.

Eigenschaften der wasserfreien Blausäure.

Die reine wasserfreie Cyanwasserstoffsäure oder Blausäure ist eine wasserhelle bewegliche Flüssigkeit von 0,697 specif. Gew. bei + 18° C. Sie siedet schon bei 26,5° C. und erstarrt bei — 15° C. krystallinisch. Sie besitzt einen durchdringenden, betäubenden, bittermandelölähnlichen Geruch und ist ein so furchtbares Gift, dass wenige Tropfen davon genügen, den Tod eines Menschen in einigen Minuten hervorzurufen, ja dass schon

Sie ist eines der furchtbarsten Gifte.

Digitized by Google

ihre Dämpfe eingeathmet tödtlich wirken können. Angezündet brennt sie mit weisser Flamme, röthet Lackmus, und ist in Wasser und Weingeist in jedem Verhältniss löslich.

Die wasserfreie Blausäure ist wenig haltbar. Unter Abscheidung eines braunen Körpers wird sie auch in luftdicht verwahrten Gefässen allmählich zersetzt. Hieraus erklärt es sich, dass dieses Gift, wenn es nicht frisch bereitet ist, nicht selten in der Hand von Selbstmördern unwirksam bleibt.

Die Blausäure geht unter Aufnahme von $2 H_2Θ$ in ameisensaures Ammoniak über und dieses kann durch Erhitzen wieder in Blausäure zurückverwandelt werden.

Durch Behandlung mit starken Säuren und Alkalien geht die Blausäure unter Aufnahme von 2 Mol. $H_2Θ$ in ameisensaures Ammonium über:

$$ЄN,H + 2 H_2Θ = ЄH(NH_4)Θ_2$$

Blausäure — ameisensaures Ammonium

und umgekehrt geht das ameisensaure Ammonium beim Erhitzen unter Verlust von 2 Mol. $H_2Θ$ in Cyanwasserstoffsäure über:

$$ЄN(NH_4)Θ_2 - 2 H_2Θ = 2 ЄNH$$

ameisensaures Ammonium — Blausäure

Man kann also Blausäure in ameisensaures Ammonium verwandeln und umgekehrt. Da man Nitrile (vergl. S. 91) solche Verbindungen nennt, die beim Erhitzen der Ammoniumsalze einbasischer Säuren unter Austritt von 2 Mol. Wasser entstehen, so kann man vom Standpunkte dieser Reaction aus die Blausäure als das Nitril der Ameisensäure betrachten, und demgemäss ihre Formel auch wohl $ЄH'''\}N$ schreiben. Das heisst, bei gewissen Reactionen erscheint sie als die Stickstoffverbindung des dreiatomigen Methenyls $ЄH'''$, bei anderen aber als die H-Verbindung des Radicals Cyan $ЄN$.

Wasserstoff *in statu nascendi* verwandelt die Blausäure in Methylamin:

$$ЄNH + 4 H = ЄH_5N$$

Blausäure — Methylamin

Cyanwasserstoff- und Wasserstoffgas über Platinschwarz geleitet, vereinigen sich ebenfalls zu Methylamin, gleichzeitig wird Methylamin-Platincyanür gebildet.

Verdünnte officinelle Blausäure.

Die Lösungen der Blausäure in Wasser und Weingeist führen den Namen verdünnte Blausäure. Diese zeigt natürlich ähnliche Eigenschaften wie die wasserfreie, nur sind sie durch die Verdünnung mit Wasser abgeschwächt. Sie ist ebenfalls giftig und zwar in hohem Grade giftig, doch sind davon, um den Tod zu bewirken, grössere Dosen nöthig, als von der wasserfreien Blausäure. Eine 1 — 2 Proc. wasserfreie Blausäure enthaltende Blausäure ist officinell und wird als Heilmittel gebraucht.

Auch die verdünnte Blausäure zersetzt sich allmählich von selbst unter Bildung von ameisensaurem Ammoniak. Durch Zusatz einer höchst geringen Menge von Mineralsäuren wird sie haltbarer.

Digitized by Google

Mit den Metalloxyden setzt sich die Cyanwasserstoffsäure, der Chlorwasserstoffsäure vollkommen analog, in Cyanmetalle und Wasser um.

Vorkommen und Bildung.

Vorkommen und Bildung. Ob freie Blausäure als solche im Pflanzen- oder Thierorganismus vorkommt, erscheint sehr zweifelhaft, dagegen geben die Kerne der bitteren Mandeln, der Pfirsiche, Kirschen, Aprikosen, Pflaumen und Quitten, — die Blüthen von Pfirsich, Schlehdorn und Vogelbeerbaum, die Blätter von Pfirsich, Kirschlorbeer und Traubenkirschen, endlich der Wurzelsaft von *Jatropha Manihot* bei der Destillation mit Wasser blausäurehaltige Destillate, indem durch Gährung aus dem Amygdalin (s. d.) Blausäure erst erzeugt wird. Die *Aqua Amygdalarum amararum*, *Laurocerasi* und *Cerasorum* sind solche durch Destillation erhaltene blausäurehaltige officinelle und als Heilmittel angewandte Präparate.

Blausäurehaltige officinelle Präparate.

Theoretisch sehr interessant ist die Bildung der Blausäure bei wechselseitiger Einwirkung von Chloroform auf Ammoniak, in höherer Temperatur und bei starkem Druck:

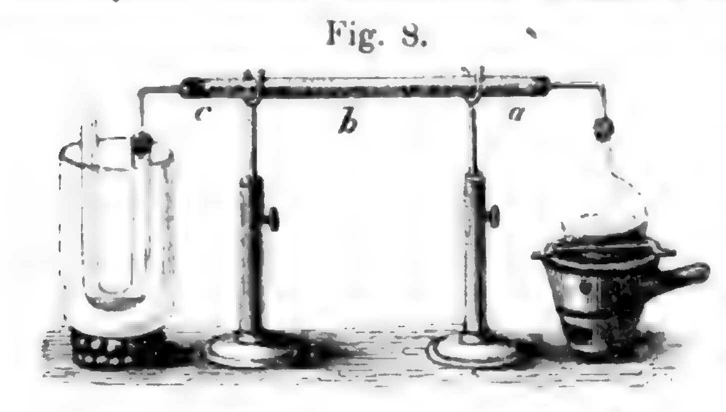
$$\underset{\text{Chloroform}}{CHCl_3} + NH_3 = \underset{\text{Blausäure}}{CNH} + 3\,HCl$$

Bei Gegenwart von Alkalien geht die Einwirkung auch schon unter gewöhnlichem Druck vor sich.

Darstellung der wasserfreien Blausäure.

Darstellung. Man erhält die wasserfreie Blausäure, indem man Quecksilbercyanid durch concentrirte Salzsäure zersetzt und die frei werdende Cyanwasserstoffsäure, um sie von überflüssiger Salzsäure und Wasser zu befreien, zuerst durch eine zur Hälfte mit Marmorstücken, zur Hälfte mit Chlorcalcium gefüllte Röhre, — dann aber in eine U-förmige Röhre leitet, die von einer Kältemischung umgeben ist. Fig. 8 versinnlicht den ganzen Apparat.

Fig. 8.



Der Vorgang findet in folgender Weise statt:

$$HgCy_2 + 2\,HCl = HgCl_2 + 2\,HCy$$

Auch erhält man zweckmässig wasserfreie Blausäure, wenn man Quecksilbercyanid durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt:

$$HgCy_2 + H_2S = HgS + 2\,HCy$$

Darstellung der verdünnten Blausäure.

Die wasserhaltige Blausäure erhält man am zweckmässigsten durch Destillation eines Gemenges von 10 Thln. Ferrocyankalium (Blutlaugensalz) mit einem Gemisch von 6 Thln. Schwefelsäure und 40 Thln. Wasser. Man erhitzt das Gemisch über Kohlen in einem Kolben, der mit einem Liebig'schen Kühler in Verbindung steht, Fig. 9 und fängt das Destillat in der Flasche *B* auf. Das Destillat ist von wechselnder Stärke, man verdünnt es, nachdem man seine Stärke ermittelt hat, wenn die Säure als officinelle Säure Anwendung finden soll, mit Wasser, bis es auf eine Stärke von 2 Proc. wasserfreier Blausäure gebracht ist.

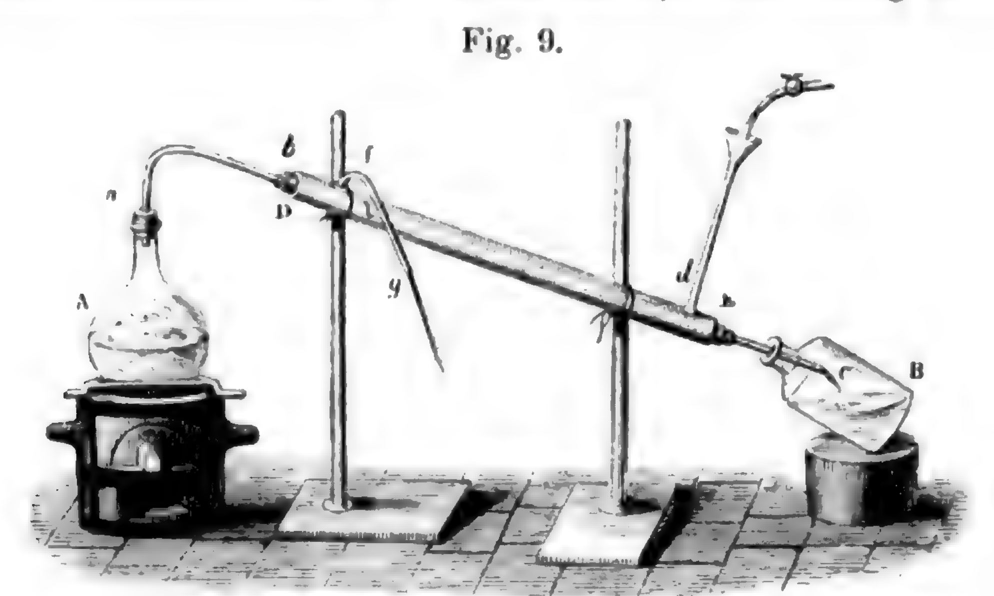
Digitized by Google

Die Theorie des Vorganges werden wir erst später (Ferrocyankalium erläutern.

Erkennung der Blausäure.

Erkennung der Blausäure. Die Blausäure ist für den Geübten schon durch ihren charakteristischen Geruch erkennbar, zur Erkennung derselben auf

Fig. 9.



chemischem Wege, auch wenn nur Spuren davon vorhanden sein sollten, sind folgende Reactionen besonders geeignet.

Man setzt zu der auf Blausäure zu prüfenden Flüssigkeit Eisenoxyduloxydlösung, hierauf kaustisches Kali und dann Salzsäure im Ueberschuss; es entsteht ein blauer Niederschlag von Berlinerblau, oder bei Spuren eine grüne Färbung der Flüssigkeit, aus der sich bei längerem Stehen Flocken von Berlinerblau absetzen.

Man fügt zu der auf Blausäure zu prüfenden Flüssigkeit etwas Schwefelammonium und erwärmt so lange, bis der Geruch nach Schwefelammonium vollkommen verschwunden und die Flüssigkeit farblos ist. Setzt man nun einen Tropfen Eisenchlorid zu, so färbt sich die Flüssigkeit blutroth.

Cyanmetalle.

Cyanmetalle.

Die Verbindungen des Cyans mit den Metallen haben ganz den Charakter der Haloidsalze und zeigen auch gleiche Bildungsweisen und Zersetzungen.

Sie bilden sich nämlich theils direct durch Einwirkung des Cyangases auf das Metall, so verbrennt Kalium im Cyangase mit rothem Lichte, — theils indirect durch Umsetzung bei der Einwirkung der Cyanwasserstoffsäure auf Metalloxyde: $M_2\Theta + 2HCy = 2MCy + H_2\Theta$, sowie durch doppelte Zersetzung: $AgN\Theta_3 + KCy = AgCy + KN\Theta_3$.

Die Cyanmetalle sind theils farblos, theils gefärbt, theils krystallisirbar und theils amorph. Die Cyanalkalimetalle sind in Wasser löslich, riechen nach Blausäure, sind bei Luftabschluss und Abwesenheit von Wasser geglüht feuerbeständig, verwandeln sich aber an der Luft geglüht, oder bei gewöhnlicher Temperatur mit Ozon behandelt in cyansaure Salze. Auch mit Metalloxyden geglüht, entziehen sie diesen den Sauerstoff und

Digitized by Google

gehen in cyansaure Salze über. Auch Schwefelmetalle endlich reduciren sie unter Bildung von Schwefelcyanverbindungen; durch dieses Verhalten werden die Cyanalkalien zu einem in der analytischen Chemie vielfach gebrauchten Reductionsmittel. Die Cyanalkalimetalle bräunen Curcuma und ihre Lösungen zersetzen sich allmählich ähnlich der Blausäure unter Bildung ameisensaurer Salze. Rascher erfolgt diese Zersetzung beim Kochen, oder bei der Behandlung mit Alkalien, wobei der Stickstoff in der Form von Ammoniak austritt. Die Cyanverbindungen der schweren Metalle werden meist beim Glühen zersetzt, wobei Metall oder Kohlenstoffmetall zurückbleibt, nur wenige sind in Wasser löslich. Säuren entwickeln aus den Cyanmetallen Blausäure, z. B.:

$$2\,NaCy + H_2SO_4 = 2\,HCy + Na_2SO_4$$

Doppelcyanüre.

Eine Eigenthümlichkeit der Cyanmetalle ist ihre Neigung unter einander Doppelsalze zu bilden. So vereinigen sich die Cyanüre der Alkalimetalle mit einigen unlöslichen Cyanüren der schweren Metalle zu solchen löslichen Doppelverbindungen:

$$KCy + AgCy = KCy, AgCy. - 2\,KCy + NiCy_2 = 2\,KCy, NiCy_2$$

u. s. w.

Einige dieser Doppelcyanüre werden durch Säuren in der Kälte unter Entwickelung von Blausäure und Abscheidung der unlöslichen Cyanmetalle zerlegt, dieselbe Zerlegung erfolgt durch Metallsalze.

Alle Cyanmetalle, die einfachen wie die Doppelcyanüre, sind giftig und zwar sehr heftig wirkende Gifte.

Metallhaltige Radicale.

Die Cyanalkalimetalle mit den Cyanverbindungen des Eisens, Kobalts und Platins zusammengebracht, erleiden merkwürdige Umsetzungen, in Folge deren sogenannte gepaarte metallhaltige Radicale entstehen, die nicht mehr Cyan als solches enthalten, wenn sie gleich in nahen Beziehungen zu ihm stehen und deren Verbindungen nicht giftig sind.

Die wichtigeren Cyanmetalle sind:

Cyankalium.

Cyankalium. Kalium cyanatum: KCy. In feuchter Luft zerfliessliche, in Wasser sehr leicht, auch in Weingeist, aber nicht in absolutem Alkohol lösliche, farblose Würfel oder Octaëder. Schmilzt in der Rothglühhitze, erstarrt beim Erkalten krystallinisch, riecht stark nach Blausäure, ist höchst giftig und reagirt in wässeriger Lösung stark alkalisch. Die Lösungen desselben zersetzen sich sehr leicht unter Entwickelung von Ammoniak und Bildung von ameisensaurem Kalium. Es ist ein vielfach gebrauchtes Reductionsmittel, indem es unter Aufnahme von Sauerstoff leicht in cyansaures Kalium übergeht.

Das Cyankalium bildet sich durch Verbrennen des Kaliums in Cyangas, beim Glühen von Kalium oder kohlensaurem Kali mit stickstoffhaltigen organischen Substanzen, sowie auf andere Weise mehr. Es wird durch Glühen von Blutlaugensalz, Ferrocyankalium (s. unten) in schmiedeeisernen Gefässen und Auskochen der geschmolzenen Masse mit Weingeist, welcher das gebildete Cyankalium auflöst, dargestellt. Eine reichlichere Ausbeute erhält man durch Schmelzen eines Gemenges von entwässertem Blutlaugensalz und trocknem kohlensaurem Kali in einem eisernen Tiegel.

Digitized by Google

Cyannatrium.

Cyannatrium: NaCy, verhält sich in allen Stücken dem Cyankalium so ähnlich, wie das Chlornatrium dem Chlorkalium.

Cyanammonium.

Cyanammonium: $(NH_4)Cy$. Farblose Würfel, bei 36° C. sich verflüchtigend, brennbar, in Wasser und Weingeist löslich. Riecht nach Blausäure und Ammoniak zugleich und ist höchst giftig. Wird durch Erhitzen eines Gemenges von Salmiak und Cyankalium dargestellt, und bildet sich auch, wenn Ammoniakgas über rothglühende Kohle geleitet wird.

Cyannickel.

Cyannickel: $NiCy_2$. Apfelgrüner Niederschlag, durch Fällung von schwefelsaurem Nickeloxydul mit Cyankalium erhalten, unlöslich in Wasser, löslich in überschüssigem Cyankalium zu einem Doppelsalze.

Cyanzink.

Cyanzink. *Zincum cyanatum*: $ZnCy_2$. Weisser Niederschlag durch Fällung eines Zinkoxydsalzes mit Cyankalium dargestellt. Giebt ebenfalls mit Cyankalium ein Doppelsalz.

Cyanquecksilber.

Cyanquecksilber. Quecksilbercyanid. *Hydrargyrum cyanatum*: $HgCy_2$. Das Cyanquecksilber stellt grosse, farblose, quadratische Säulen dar, die an der Luft unveränderlich sind, sich in Wasser, aber auch, wenngleich schwieriger in Weingeist lösen und beim Erhitzen in metallisches Quecksilber und Cyangas zerfallen, weshalb diese Verbindung auch zur Bereitung des Cyangases dient.

Salpetersäure löst das Quecksilbercyanid ohne Zersetzung auf, Schwefelwasserstoff dagegen setzt es in Blausäure und Schwefelquecksilber um, worauf eine Methode der Darstellung wasserfreier Blausäure beruht. Auch von Salzsäure wird es leicht zerlegt.

Das Quecksilbercyanid ist höchst giftig, wird aber auch als Arzneimittel angewendet.

Das Cyanquecksilber verbindet sich mit Chlor-, Brom- und Jodmetallen zu Doppelsalzen, die krystallisirbar sind, und auf 2 Mol. Cyanquecksilber 1 Mol. Chlor-, Brom- oder Jodmetall enthalten. Auch mit mehreren Sauerstoffsalzen, wie salpetersaurem Silberoxyd, chromsaurem Kali, unterschwefligsaurem Natron, verbindet es sich zu krystallisirbaren Doppelverbindungen.

Man erhält das Cyanquecksilber durch Auflösen von gelbem Quecksilberoxyd in wässeriger Blausäure und Abdampfen zur Krystallisation, oder durch Kochen von Berlinerblau mit Wasser und Quecksilber.

Cyansilber.

Cyansilber: AgCy. Diese dem Chlorsilber vollkommen analoge Verbindung fällt auf Zusatz von Blausäure zu einer Silberlösung in Gestalt eines weissen flockigen Niederschlags, der in verdünnter Salpetersäure unlöslich aber leicht löslich in Ammoniak ist. Von Cyankalium wird er ebenfalls leicht aufgelöst, indem sich eine Doppelverbindung, von der weiter unten näher die Rede sein wird, bildet. Beim Erhitzen schmilzt es unter Zersetzung und lässt metallisches Silber und Paracyanmetall zurück.

Kupfercyanür und Cyanid.

Kupfercyanür: Cu_2Cy_2, und **Kupfercyanid**: $CuCy_2$. Cyankalium fällt aus einer Kupferoxydlösung einen braunen Niederschlag von Kupfercyanid, der im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist. Erwärmt man den Niederschlag in der Flüssigkeit, so wird er unter Entwickelung von Cyan weiss und geht in Kupfercyanür über. Beide Verbindungen vereinigen sich mit Cyanalkalien zu löslichen Doppelverbindungen.

Goldcyanür und Cyanid.

Goldcyanür: AuCy. und **Goldcyanid**: $AuCy_3$. Eine möglichst neutrale Chlorgoldlösung mit einer heissen concentrirten Cyankaliumlösung vermischt, setzt farblose Krystalle einer Doppelverbindung ab, aus der durch stärkere

Digitized by Google

Säuren sich das Goldcyanid in farblosen Krystallblättern abscheiden lässt. Es ist in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich. Wird Gold in Königswasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag in heisser Cyankaliumlösung gelöst, so scheidet sich beim Erkalten Kaliumgoldcyanür aus, aus welchem durch Salzsäure oder Salpetersäure das Goldcyanür als ein gelbliches Pulver gefällt wird, das in Alkohol, Aether und Wasser löslich ist.

Sämmtliche einfache Cyanmetalle sind heftige Gifte.

Doppelcyanmetalle.

Dieselben bilden sich beim Vermischen von Cyankaliumlösung, oder der Lösungen der Cyanalkalien überhaupt, mit den Cyanüren einiger schweren Metalle, wie bereits oben S. 415 auseinandergesetzt wurde. Einige davon bieten ein besonderes praktisches Interesse dar, weshalb wir sie besonders erwähnen: Doppelcyanmetalle.

Cyankalium-Cyannickel, Cyannickelkalium: $NiCy_2,2KCy$, bildet sich durch Auflösen des durch Cyankalium aus Nickeloxydulsalzen gefällten Cyannickels in überschüssigem Cyankalium. Beim Verdampfen scheiden sich orangegelbe Krystalle der Doppelverbindung aus. Durch Säuren wird sie unter Abscheidung von Cyannickel zersetzt, welches beim Sieden mit überschüssigen Säuren in Nickeloxydulsalz übergeht. Dieses Verhalten ist in analytischer Beziehung wichtig. Cyannickelkalium.

Cyankalium-Cyansilber, Cyansilberkalium: $AgCy,KCy$. Man erhält dieses Doppelsalz durch Auflösen von Cyansilber in Cyankaliumlösung und Eindampfen, in regelmässigen Octaëdern. Dieses Salz wendet man bei der galvanischen Versilberung als Elektrolyten an, indem es durch den galvanischen Strom in der Weise zersetzt wird, dass das Silber sich am negativen Pole compact abscheidet. Cyansilberkalium dient als galvanische Versilberungsflüssigkeit.

Die Existenz dieser Doppelverbindung liegt ferner einer von Liebig ersonnenen, sehr einfachen und sicheren Methode zu Grunde, den Gehalt der officinellen Blausäure zu ermitteln. Liebig's Methode, den Gehalt der officinellen Blausäure zu bestimmen.

Versetzt man nämlich ein genau gemessenes Volumen der officinellen Blausäure mit Kali bis zur vollkommenen Sättigung und fügt hierauf eine titrirte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd zu, so entsteht anfänglich eine Trübung, die beim Umschütteln sogleich wieder verschwindet, indem sich das anfangs gebildete Cyansilber mit dem Cyankalium zur Doppelverbindung Cyansilberkalium: $AgCy,KaCy$, vereinigt, die löslich ist. Von dem Augenblicke an aber, wo sich sämmtliches Cyan in dieser Doppelverbindung befindet, bringt jeder weiter zugesetzte Tropfen von Silberlösung einen bleibenden Niederschlag von Cyansilber hervor. Kennt man daher den Gehalt der Silberlösung, die man anwendet, ist dieselbe titrirt und setzt man dieselbe aus einer Bürette der genau gewogenen oder gemessenen, mit Kali übersättigten Blausäure zu, so kann man aus dem Volumen der verbrauchten Silberlösung den Gehalt der officinellen Blausäure an wasserfreier leicht berechnen. Für je 108 Gewichtstheile Silber in der verbrauchten Lösung werden nämlich in der geprüften Blausäure 54 Gewichtstheile (2 Mol.) wasserfreie Säure enthalten sein. Wäre z. B., wie es zweckmässig ist, die Silberlösung so titrirt, dass 1000 CC. derselben 10,8 Grm. Silber enthielten, so entspräche 1 CC. 0,0108 Grm. Silber

und für je 1 CC. dieser Lösung, die bis zur Bildung eines bleibenden Niederschlags verbraucht wären, wären in der officinellen Blausäure 0,0054 Cyanwasserstoffsäure enthalten.

Kaliumgoldcyanür und Cyanid sind in der galvanischen Vergoldungsflüssigkeit enthalten.

Goldcyanür-Cyankalium, Kaliumgoldcyanür: AuCy,KCy und **Goldcyanid-Cyankalium:** $AuCy_3$, KCy, deren Bereitung bereits weiter oben angegeben wurde, werden bei der galvanischen Vergoldung in Lösung angewandt. Alle diese Doppelcyanüre sind ebenfalls heftige Gifte.

Haloidäther des Cyans. Nitrile.

Haloidäther des Cyans, Nitrile.

Indem man Cyankalium mit den Kalisalzen der Aethersäuren der Alkoholradicale C_nH_{2n+1}', demnach mit methyl-, äthyl-, propyl-, butylschwefelsaurem Kali etc. der Destillation unterwirft, ebenso aber auch bei der Behandlung der Ammoniaksalze der fetten und anderer einatomiger Säuren mit Phosphorsäureanhydrid, erhält man die Cyanverbindungen des Methyls, Aethyls, Amyls u. s. w., d. h. die Haloidäther des Cyans:

$$\left.\begin{matrix}CH_3'\\CN'\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}C_2H_5'\\CN'\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}C_3H_7'\\CN'\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}C_4H_9'\\CN'\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}C_5H_{11}''\\CN'\end{matrix}\right\}$$

Methylcyanür Aethylcyanür Propylcyanür Butylcyanür Amylcyanür etc.

Nach ihrer erst erwähnten Bildungsweise erscheinen sie in der That als Cyanverbindungen der Alkoholradicale; z. B.

$$\left.\begin{matrix}CN'\\K\end{matrix}\right\} + CH_3'KSO_4 = \left.\begin{matrix}CN'\\CH_3'\end{matrix}\right\} + K_2SO_4$$

Cyankalium Methylschwefelsaures Kali Methylcyanür

Durch ihre Gewinnung aber aus den Ammoniumsalzen der fetten Säuren bei der Behandlung mit wasserentziehenden Agentien, wobei sie 2 Mol. Wasser verlieren, erscheinen sie als Nitrile, z. B.:

$$C_2H_3(NH_4)O_2 - 2H_2O = C_2H_3N$$

Essigsaures Ammonium — Acetonitril

$$C_3H_5(NH_4)O_2 - 2H_2O = C_3H_5$$

Propionsaures Ammonium — Propionitril

u. s. w.

Mit dieser Auffassung steht es ebenfalls im Einklange, dass diese Verbindungen bei der Behandlung mit kochenden kaustischen Alkalien wieder in die Ammoniumsalze der betreffenden Säuren übergeführt werden können.

Die Haloidäther des Cyans zeigen demnach ein Doppelgesicht. Von einem Standpunkte aus erscheinen sie als die Cyanverbindungen der Alkoholradicale, von einem anderen als Nitrile, d. h. als die Stickstoffverbindungen dreiatomiger Radicale, oder als Ammoniumsalze — 2 Mol. Wasser.

Sie haben also gewissermaassen zwei rationelle Formeln:

Digitized by Google

$$\left.\begin{matrix}\Theta H_3{}' \\ \Theta N'\end{matrix}\right\} = \Theta_2 H_3{}'''\Big\}N; \quad \left.\begin{matrix}\Theta_4 H_9{}' \\ \Theta\ N'\end{matrix}\right\} = \Theta_5 H_9{}'''\Big\}N$$

Methylcyanür Acetonitril Butylcyanür Valeronitril

je nachdem man dabei das eine, oder das andere Verhalten vorzugsweise ins Auge fasst.

Durch Wasserstoff *in statu nascendi* gehen sie in Aminbasen über.

Bei der Behandlung mit Wasserstoff *in statu nascendi* nehmen sie 4 At. Wasserstoff auf und verwandeln sich in Aminbasen:

$$N\Theta_2 H_3 + 4H = N\left\{\begin{matrix}\Theta_2 H_5 \\ H \\ H\end{matrix}\right.$$

Acetonitril Aethylamin

$$N\Theta_5 H_9 + 4H = N\left\{\begin{matrix}\Theta_5 H_{11} \\ H \\ H\end{matrix}\right.$$

Valeronitril Amylamin

Die genauer gekannten hierher gehörigen Verbindungen sind nachstehende:

Methylcyanür.

Methylcyanür (Acetonitril): $\Theta H_3 \Theta N$ oder $\Theta_2 H_3 N$. Farblose bei 77° C. siedende, mit Wasser mischbare Flüssigkeit. Wird durch Destillation von methylschwefelsaurem Kali mit Cyankalium, oder durch Erhitzen von essigsaurem Ammonium mit Phosphorsäureanhydrid erhalten. Durch kochende Kalilauge verwandelt es sich in essigsaures Ammonium. Wasserstoff *in statu nascendi* führt es in Aethylamin über.

Aethylcyanür.

Aethylcyanür (Propionitril): $\Theta_2 H_5 \Theta N$ oder $\Theta_3 H_5 N$. Oelige, angenehm riechende Flüssigkeit, bei 82° siedend, schwer löslich in Wasser. Wird durch Kalium unter Bildung von Cyankalium und einer eigenthümlichen polymeren organischen Base, des Cyanäthins, $\Theta_9 H_{15} N_3$, zersetzt.

Kochende Kalilauge verwandelt es in propionsaures Ammonium, Wasserstoff *in statu nascendi* in Propylamin. Wird durch Destillation von Cyankalium mit äthylschwefelsaurem Kali, oder durch Erhitzen von propionsaurem Ammonium mit Phosphorsäureanhydrid erhalten.

Propylcyanür.

Propylcyanür (Butyronitril): $\Theta_3 H_7 \Theta N$ oder $\Theta_4 H_7 N$. Nach Bittermandelöl riechende, bei 118° siedende Flüssigkeit. Darstellung und Umsetzungen sind denen der vorerwähnten Nitrile analog.

Butylcyanür.

Butylcyanür (Valeronitril): $\Theta_4 H_9 \Theta N$ oder $\Theta_5 H_9 N$. Farbloses, dünnflüssiges, leichtes, aromatisch riechendes Oel, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, bei 125° siedend. Man erhält es bei der Destillation von Valeramid mit Phosphorsäureanhydrid, es bildet sich aber auch bei der Oxydation des Leims und Caseins mit Chromsäure sowie bei der Behandlung des Leucins mit Braunstein und Schwefelsäure.

Wasserstoff *in statu nascendi* verwandelt es in Amylamin.

Amylcyanür.

Amylcyanür (Capronitril): $\Theta_5 H_{11} \Theta N$ oder $\Theta_6 H_{11} N$. Leicht bewegliches, bei 146° siedendes, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliches Liquidum.

Allylcyanür.

Allylcyanür (Crotonitril): $\Theta_3 H_5 \Theta N$ oder $\Theta_4 H_5 N$. Farbloses, lauchartig riechendes Oel von 0,839 specif. Gew. und bei 118° siedend. Kali verwandelt es in crotonsaures Ammonium.

27*

Digitized by Google

Isomere Nitrile durch die Einwirkung des Chloroforms auf Aminbasen, sowie des Cyansilbers auf die Jodüre der Alkoholradicale erhalten.

Formonitrile. Isomere Nitrile. Durch Einwirkung von Chloroform auf die Aminbasen der Alkoholradicale (Methylamin, Amylamin, Aethylamin, Phenylamin etc.) bei Gegenwart von Alkalien, sowie bei der Behandlung von Cyansilber mit den Jodüren der Alkoholradicale, erhält man mit den soeben erläuterten Haloidäthern des Cyans oder Nitrilen isomere Verbindungen, die sich übrigens auch bei der gewöhnlichen Darstellung der ersteren (Behandlung von Cyankalium mit methyl-, äthyl- etc. schwefelsaurem Kalium) neben diesen in geringer Menge bilden.

Ihre Bildung aus Chloroform und Aminbasen, sowie aus Cyansilber und den Jodüren der Alkoholradicale erläutern nachstehende Formelgleichungen:

$$\mathrm{CHCl_3} + \mathrm{C_5H_{13}N} = \mathrm{C_6H_{11}N} + \mathrm{3HCl}$$

Chloroform — Amylamin — Formocapronitril

$$\mathrm{AgCN} + \mathrm{C_2H_5J} = \mathrm{AgJ} + \mathrm{C_2H_5CN} \text{ oder } \mathrm{C_3H_5N}$$

Cyansilber — Aethyljodür — Formopropionitril

liefern nicht wie die primären unter Mitwirkung des Wassers die Ammoniumsalze der Säuren, sondern Ameisensäure u. eine Aminbase.

Diese isomeren Nitrile zerfallen nicht wie die primären unter Mitwirkung des Wassers in die entsprechenden Säuren und Ammoniak, wie z. B.:

$$\mathrm{C_2H_3N} + \mathrm{2H_2O} = \mathrm{C_2H_4O_2} + \mathrm{H_3N}$$

Acetonitril — Essigsäure — Ammoniak

sondern in Ameisensäure und eine Aminbase:

$$\mathrm{C_2H_3N} + \mathrm{2H_2O} = \mathrm{CH_2O_2} + \mathrm{CH_5N}$$

Formacetonitril — Ameisensäure — Methylamin

was auch ihre vorgeschlagene Bezeichnung „Formonitrile“ ausdrücken soll. Durch Behandlung der Salze der betreffenden Aminbasen mit Phosphorsäureanhydrid lassen sie sich nicht gewinnen.

Von den primären Nitrilen unterscheiden sie sich weiterhin sehr wesentlich durch niedrigere Siedepunkte, durch höchst widerliche penetrante Gerüche und durch sehr giftige Eigenschaften. Sie sind hierin wahre Homologe der Blausäure.

Ihre Structur ist noch controvers; einige Chemiker nehmen darin fünfwerthigen Stickstoff an und schreiben demgemäss ihre Formeln:

$$\text{Formoäthylnitril } \mathrm{N^{v}}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C^{iv}} \\ \mathrm{C_2H_5{}'}\end{matrix}\right.$$

Auch Cyanüre von Säureradicalen sind dargestellt, so:

Acetylcyanür

Acetylcyanür: $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_3O'} \\ \mathrm{Cy}\end{matrix}\right\}$. Man erhält diese Verbindung durch Einwirkung von Cyansilber auf Acetylchlorür bei höherer Temperatur. Farblose, bewegliche, bei 93° C. siedende, in Wasser unter Zersetzung lösliche, nach Blausäure und Essigsäure riechende Flüssigkeit. In Berührung mit Kali oder mit Natrium, verwandelt es sich ohne Aenderung der Zusammensetzung in ein in Wasser unlösliches Oel, dasselbe gesteht bei der Berührung mit einem spitzen Gegenstand zu einer krystallinisch-strahligen Masse.

Digitized by Google

Cyansäure.

$\left.\begin{array}{c}\Theta N'\\ H\end{array}\right\}\Theta$ Typenformel. $\Theta N(\Theta H) =$ Structurformel.

Cyansäure.

Die Cyansäure stellt eine farblose, sehr bewegliche und flüchtige Flüssigkeit dar von stark saurer Reaction und schwachem, an den der concentrirten Essigsäure erinnernden Geruch. Ein Tropfen davon auf die Haut gebracht, erzeugt unter heftigem Schmerz sogleich eine Blase.

Cyamelid.

Die Cyansäure ist im freien Zustande eine sehr wenig beständige Verbindung. Bei 0° C. erhält sie sich einige Zeit lang, allein schon wenige Grade über 0° verwandelt sie sich, indem sie sich stark dabei erhitzt, in eine weisse, porzellanartige, undurchsichtige Masse, welche man Cyamelid, oder auch wohl unlösliche Cyanursäure genannt hat und welche dieselbe Zusammensetzung besitzt wie die Cyansäure. Durch Erhitzen geht dieser Körper wieder in Cyansäure über, so dass man sonach diese wahrscheinlich polymeren Verbindungen willkührlich ineinander verwandeln kann.

geht bei Berührung mit Wasser in doppeltkohlensaures Ammoniak über.

In Berührung mit Wasser zersetzt sich die Cyansäure alsbald, indem sie sich in doppeltkohlensaures Ammoniak verwandelt:

$$\underset{\text{Cyansäure}}{\Theta HN\Theta} + 2H_2\Theta = (NH_4)H,\Theta\Theta_3$$

In ätherischer Lösung hält sie sich einige Zeit.

Die Cyansäure ist eine einbasische Säure und bildet mit Basen die cyansauren Salze.

Bildung und Darstellung.

Bildung und Darstellung. Die Cyansäure bildet sich auf mehrfache Weise, so bei der Behandlung des Cyans mit Bleisuperoxyd, oder wenn man Cyangas in Kalilauge leitet: $2\Theta N + K_2\Theta = K,\Theta N + \Theta N(\Theta K)$. Cyansaure Salze bilden sich bei der Oxydation des Cyankaliums durch Schmelzen an der Luft, Behandlung mit Ozon, oder andere Oxydationsmittel.

Das einfachste Verfahren, Cyansäure darzustellen, besteht darin, Cyanursäure in einer kleinen Retorte bis zum schwachen Glühen zu erhitzen und den übergehenden Cyansäuredampf in einer stark erkalteten Vorlage zu verdichten.

Cyansaure Salze.

Cyansaure Salze. Die cyansauren Alkalien sind in Wasser löslich und sind, vollkommen trocken, feuerbeständig. Ihre Auflösungen werden durch Bleioxyd-, Silberoxyd- und Quecksilberoxydsalze weiss, durch Kupferoxydsalze aber grünbraun gefällt. Es gelingt nicht, durch stärkere Säuren die Cyansäure daraus unzersetzt abzuscheiden; versetzt man ihre Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, so entweicht unter Aufbrausen Kohlensäure und schwefelsaures Ammonium bleibt in Lösung.

Digitized by Google

Cyansaures Kalium

Cyansaures Kalium: $\mathrm{CN(OK)}$. Glänzende, denen des chlorsauren Kalis ähnliche Krystallblättchen, die sich in Wasser leicht lösen, aber sich in wässeriger Lösung, besonders rasch in der Wärme, in Ammoniak und kohlensaures Kali umsetzen. Dieselbe Zersetzung erleidet das Salz, wenn es in feuchter Luft liegt. Beim Erhitzen schmilzt es und geht mit leicht reducirbaren Oxyden in Berührung, in kohlensaures Kali über.

Die einfachste Methode seiner Darstellung besteht darin, dass man gut entwässertes Blutlaugensalz (Ferrocyankalium) mit seinem halben Gewicht trocknen Braunstein gemengt auf einer Eisenplatte erhitzt, bis das Gemenge teigig geworden ist. Man behandelt den Rückstand mit kochendem Alkohol, der das gebildete cyansaure Kali auflöst und beim Erkalten herausfallen lässt.

Das cyansaure Kali ist der Ausgangspunkt für die künstliche Darstellung des Harnstoffs.

Cyansaures Ammonium.

Cyansaures Ammonium: $\mathrm{CN(ONH_4)}$. Diese Verbindung, die durch unmittelbare Einwirkung des Ammoniakgases auf Cyangas gebildet wird, aber auch durch Umsetzung des cyansauren Kalis mit schwefelsaurem Ammonium erhalten werden kann, stellt eine weisse, in Wasser und Weingeist lösliche krystallinische Masse dar. Dampft man die Lösungen ab, so krystallisirt aus der eingeengten Lauge Harnstoff, auch beim längeren Stehen der wässerigen Lösung geht diese Umwandlung vor sich, die bei der gleichen Zusammensetzung beider Stoffe sich nur aus einer Umlagerung der Atome erklären lässt.

Dieses Salz geht beim Abdampfen seiner Lösungen in Carbamid (Harnstoff) über.

Auch bei dieser Umlagerung macht sich wieder das Doppelgesicht der Cyanverbindungen und ihre nahe Beziehung zum Carbonyl und dem Ammoniaktypus geltend, denn der Harnstoff enthält unzweifelhaft das Radical Carbonyl $\mathrm{CO''}$.

Die Cyansäure kann auch als Carbimid aufgefasst werden.

In der That, wenn man vorzugsweise ins Auge fasst, dass bei verschiedenen Reactionen ebensowohl die freie Cyansäure, wie auch die cyansauren Salze durch Wasseraufnahme in Kohlensäure und Ammoniak zerfallen, so kann man die Cyansäure als das

Imid der Kohlensäure oder als Carbimid $\left.\begin{matrix}\mathrm{CO''}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N}$

betrachten, wodurch die oben erwähnten Uebergänge auf das Schlagendste erläutert werden.

Aether der Cyansäure.

Von Aethern der Cyansäure sind **cyansaures Methyl, cyansaures Aethyl, cyansaures Amyl** dargestellt. Es sind sehr flüchtige, durchdringend riechende Flüssigkeiten, welche bei der Destillation von cyansaurem Kali und den Kalisalzen der betreffenden Aetherschwefelsäuren erhalten werden. Bei der Behandlung mit Alkalien zerfallen sie in Kohlensäure und die Aminbase des Alkoholradicals.

Thiocyansäure.

Syn. Schwefelcyanwasserstoffsäure, Rhodanwasserstoffsäure.

$\left.\begin{matrix}\mathrm{CN'}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{S}$ Typenformel.

$\mathrm{CN(SH)}$ Structurformel.

Früher nahm man in dieser Verbindung und ihren Derivaten ein eigenes Radical, $\mathrm{CNS'}$, Schwefelcyan oder Rhodan an, bei dem gegenwärtigen

Digitized by Google

Standpunkte der Theorie ist diese Annahme überflüssig, der Name Schwefelcyan oder Rhodanverbindungen aber geblieben.

Farblose, ölige Flüssigkeit von stark saurer Reaction, saurem Geschmack und stechendem, an den der Essigsäure erinnernden Geruch. Die Thiocyansäure löst sich in Wasser und geht bei der Destillation mit Wasser mit diesem unzersetzt über. Sie ist, wie ihre Formel lehrt, einbasisch. Thiocyansäure.

Man erhält diese Verbindung, indem man thiocyansaures Quecksilberoxyd durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Thiocyansaure Salze. Schwefelcyanmetalle. Die thiocyansauren Salze oder Schwefelcyanmetalle bilden sich bei der Einwirkung von Schwefel auf Cyankalium, oder von Schwefelmetallen auf Cyangas oder Blausäure. Sie sind zum Theil krystallisirbar und in Wasser löslich. In ihren Auflösungen erzeugen Eisenoxydsalze eine blutrothe Färbung, welche auf Zusatz von Chloralkalien nicht verschwindet (Unterscheidung der Färbung, die Eisenoxydsalze in essigsauren und mekonsauren Salzen hervorrufen). Durch diese sehr empfindliche Reaction lässt sich die geringste Menge von Schwefelcyanmetallen einerseits und von Eisenoxyd andererseits mit grosser Schärfe erkennen. Die Schwefelcyanmetalle sind nicht giftig. Thiocyansaure Salze.

Thiocyansaures Kalium. Schwefelcyankalium: $\mathrm{CN(SK)}$. Wasserhelle, lange gestreifte Säulen, bei gelindem Erhitzen zu einer wasserhellen Flüssigkeit schmelzend. Das Salz ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich und zerfliesst an der Luft. Schwefelcyankalium.

Man erhält es durch Erhitzen eines Gemenges von Blutlaugensalz (Ferrocyankalium), kohlensaurem Kali und Schwefel und Auskochen der geschmolzenen Masse mit Weingeist.

Es wird als Reagens auf Eisenoxydsalze gebraucht.

Thiocyansaures Natrium. Schwefelcyannatrium: $\mathrm{CN(SNa)}$. Sehr zerfliessliche, rhombische, farblose Tafeln, in Wasser und Weingeist leicht löslich. Schwefelcyannatrium

Die Darstellung dieses Salzes ist der des Kalisalzes analog. Es kommt im Speichel vor und es rührt davon die blutrothe Färbung her, die der Speichel auf Zusatz neutraler Eisenoxydlösungen annimmt. ist im Speichel enthalten.

Thiocyansaures Ammonium. Schwefelcyanammonium: $\mathrm{CN(SNH_4)}$. Farblose, zerfliessliche Krystallblätter. Man erhält die Verbindung durch Vermischen von Blausäure mit gelbem (mit Schwefel gesättigtem) Schwefelammonium und vorsichtiges Verdunsten. Auf dieser Bildung des Schwefelcyanammoniums beruht eine der empfindlichsten Reactionen auf Blausäure (vergl. S. 414). Schwefelcyanammonium.

Auch durch Zersetzung von Schwefelcyankupfer mit Schwefelammonium kann man Schwefelcyanammonium erhalten.

Die Schwefelcyanmetalle der schweren Metalle sind wenig lösliche, oder unlösliche Niederschläge.

Von den Aethern der Thiocyansäure ist nachstehender von Interesse:

Digitized by Google

Thiocyansäure-Allyläther.

Syn. Schwefelcyanallyl, Rhodanallyl, Allylsulfocyanür, Aetherisches Senföl, *Oleum Sinapis aethereum.*

$\left.\begin{matrix}\mathrm{CN}'\\ \mathrm{C_3H_5}'\end{matrix}\right\}S$ Typenformel. $\mathrm{CN(SC_3H_5)}$ Structurformel.

Thiocyansäure-Allyläther. Aetherisches Senföl.

Farblose, allmählich aber gelb werdende Flüssigkeit von äusserst heftigem, die Schleimhäute angreifendem Geruch und brennendem Geschmack. Es zieht auf der Haut Blasen, ist schwerer als Wasser, siedet bei 148°C. und ist in Wasser kaum, wohl aber in Alkohol und Aether löslich. In der Wärme löst es Schwefel und Phosphor auf.

Das Senföl liefert mehrere interessante Derivate. So vereinigt es sich mit Ammoniak zu einer schwefelhaltigen organischen Base: dem Thiosinnamin: $\mathrm{C_4H_8N_2S}$ (s. unten). Mit Aethylamin und ähnlichen Basen vereinigt es sich ebenfalls, durch Alkalien und Bleioxyd aber wird es in Diallylcarbamid (Sinapolin): $\mathrm{C_7H_{12}N_2O}$, Schwefelmetall und kohlensaures Salz verwandelt:

$$\underset{\text{Senföl}}{2(\mathrm{C_4H_5NS})} + 3\,\mathrm{Pb''O} + \mathrm{H_2O} = \underset{\text{Sinapolin}}{\mathrm{C_7H_{12}N_2O}} + \mathrm{Pb''CO_3} + 2\,\mathrm{Pb''S}$$

Durch weingeistige Kalilösung geht das Senföl in Cyanallylsulfhydrat: $\mathrm{C_4H_7NS}$, über.

Mit Schwefelmetallen und Sulfhydraten vereinigt sich das Senföl zu eigenthümlichen, leicht zersetzbaren Salzen.

Ueberführung desselben in Knoblauchöl.

Interessant ist ferner seine künstliche Ueberführung in Knoblauchöl. Wird nämlich Senföl mit Schwefelkalium destillirt, so bildet sich Allylsulfür: Knoblauchöl und Schwefelcyankalium:

$$\underset{\text{Senföl}}{2(\mathrm{C_4H_5NS})} + \mathrm{K_2S} = \underset{\text{Knoblauchöl}}{\mathrm{C_6H_{10}S}} + \underset{\text{Schwefelcyankalium}}{2(\mathrm{CNSK})}$$

Quecksilber und Kupfer färben sich in Berührung mit Senföl schwarz, mehrere Metallsalze werden dadurch gefällt.

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

Vorkommen, Bildung und Darstellung. Das ätherische Senföl führt seinen Namen daher, weil es durch Destillation der zerstossenen Samen des schwarzen Senfs mit Wasser gewonnen wird und jene allgemeinen Eigenschaften zeigt, die den sogenannten ätherischen Oelen zukommen. Allein es ist in den Senfsamen nicht schon fertig gebildet enthalten, sondern entsteht erst bei der Digestion derselben mit Wasser durch Gährung des myronsauren Kalis (s. weiter unten) unter der Einwirkung eines in den Senfsamen vorkommenden eiweissartigen Fermentes: des Myrosins. Das myronsaure Kali, welches die Elemente des Senföls,

des Traubenzuckers und des sauren schwefelsauren Kalis enthält, zerfällt dabei in diese Verbindungen:

$$\underset{\text{Myronsaures Kali}}{C_{10}H_{18}KNO_{10}S_2} = \underset{\text{Senföl}}{C_4H_5NS} + \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Saures schwefelsaures Kali}}{KH,SO_4}$$

Daher rührt es, dass die Senfsamen vollkommen geruchlos sind, während der Geruch nach Senföl auftritt, wenn die Samen mit Wasser verrieben werden und dass dieser Geruch mit der Dauer der Einwirkung des Wassers bis zu einer gewissen Gränze zunimmt; daher rührt es ferner, dass man kein Senföl erhält, wenn man sogleich nach dem Uebergiessen der Samen mit Wasser destillirt, wohl aber, wenn man das Wasser einige Zeit einwirken lässt. Auch einige andere Cruciferen geben bei der Destillation mit Wasser Senföl.

Künstliche Darstellung des Senföls

Das Senföl kann aber auch künstlich dargestellt werden, und zwar in zweifacher Weise:

Man erhält Senföl, wenn man Allyljodür mit Schwefelcyankalium destillirt:

$$\underset{\text{Jodallyl}}{\left.\begin{matrix}C_3H_5{}'\\J\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Schwefelcyankalium}}{\left.\begin{matrix}CN'\\K\end{matrix}\right\}S} = \underset{\text{Jodkalium}}{\left.\begin{matrix}K\\J\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Senföl}}{\left.\begin{matrix}CN'\\C_3H_5{}'\end{matrix}\right\}S}$$

und es bildet sich, wenn man die Quecksilberverbindung des Allylsulfürs: Knoblauchöl, mit Schwefelcyankalium behandelt.

Bereitung aus den Senfsamen.

Das Senföl wird aber gewöhnlich aus den Senfsamen bereitet, indem man dieselben zuerst durch Pressen von fettem Oel befreit, dann den Presskuchen mit Wasser befeuchtet einige Zeit stehen lässt und hierauf mit Wasser destillirt. Das mit dem Wasser übergehende Oel wird durch Chlorcalcium entwässert und für sich rectificirt.

Wird in der Medicin als blasenziehendes und hautröthendes Mittel angewendet.

Das ätherische Senföl wird in der Medicin als blasenziehendes und hautröthendes Mittel angewendet, zu letzterem Zwecke benutzt man aber auch den sogenannten Senfteig: *Sinapismus*: mit warmen Wasser zu einem Brei angerührten gepulverten Senfsamen, der ebenfalls der Entwickelung von Senföl seine Wirkung verdankt.

Senfteig. Sinapismus.

Auch die als Gewürz zu culinarischen Zwecken bereiteten Tafelsenfe verdanken ihre Eigenschaften zum Theil dem ätherischen Senföle.

Die Schwefelcyanverbindungen erscheinen bei gewissen Reactionen als vom Typus Ammoniak abzuleitende Verbindungen; so wie die Cyansäure als das Imid der Kohlensäure betrachtet werden kann, so die Thiocyansäure als das Imid der Sulfokohlensäure, des Schwefelkohlenstoffs:

$$\underset{\text{Thiocyansäure}}{\left.\begin{matrix}CN'\\H\end{matrix}\right\}S} \qquad \underset{\text{Imid des Schwefelkohlenstoffs}}{\left.\begin{matrix}CS''\\H\end{matrix}\right\}N}$$

Bei gewissen Reactionen liefert die Cyansäure Ammoniak und Kohlensäure, die Thiocyansäure Ammoniak und Sulfokohlensäure (Schwefelkohlenstoff). Dieser Auffassung entspricht auch die Bildung des

Thiosinnamin.

Thiosinnamins, eines krystallisirbaren Körpers von schwach basischen Eigenschaften, dessen empirische Formel $C_4H_8N_2S$ ist. Man erhält es durch Behandlung des Senföls mit Ammoniak, wobei einfache Addition beider

Digitized by Google

Moleküle stattfindet. Die Reaction lässt sich typisch in nachstehender Weise versinnlichen:

$$\begin{array}{lll} & \text{vor:} & \\ \text{Senföl} & \left.\begin{array}{r}\text{Ɵ}S''\\ \text{Ɵ}_3H_5'\end{array}\right\}N & \\ \hline \text{Ammoniak} & H_3\}N & \end{array} \qquad \begin{array}{l}\text{nach:}\\ \left.\begin{array}{r}\text{Ɵ}S''\\ \text{Ɵ}_3H_5\\ H_3\end{array}\right\}N_2 = \text{Thiosinnamin}\end{array}$$

Cyansulfid.

Auch ein **Cyansulfid**, gewissermaassen das Anhydrid der Thiocyansäure, ist durch Behandlung von Jodcyan mit thiocyansaurem Silber, sowie durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Cyanquecksilber dargestellt.

Verbindungen des Cyans mit Chlor, Brom und Jod.

Chlorcyan.

Chlorcyan: $\text{Ɵ}NCl$. Während nach früheren Versuchen drei Verbindungen des Cyans mit Chlor angenommen wurden, von denen die eine gasförmig, die andere flüssig und die dritte fest sein sollte und deren Formeln man

Gasförmiges Chlorcyan	$\text{Ɵ}NCl$
Flüssiges Chlorcyan	$\text{Ɵ}_2N_2Cl_2$
Festes Chlorcyan	$\text{Ɵ}_3N_3Cl_3$

auf Grund vorgenommener Dampfdichtebestimmungen schrieb, ist nach neueren Versuchen die Existenz des gasförmigen Chlorcyans zweifelhaft geworden und kommt nach der Dampfdichtebestimmung dem flüssigen Chlorcyan die Formel $\text{Ɵ}NCl$ zu.

Das flüssige Chlorcyan erhält man, wenn man Chlorgas in eine Auflösung von Cyanquecksilber, oder in wasserfreie Blausäure einleitet. Es ist eine farblose, durchdringend riechende sehr flüchtige Flüssigkeit, welche im reinen Zustande sich unzersetzt hält, wenn unrein aber, sich in festes Chlorcyan verwandelt. Letzteres bildet sich auch bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Cyanursäure (s. u.).

Jod- und Bromcyan.

Jod- und Bromcyan, $\text{Ɵ}NJ$ und $\text{Ɵ}NBr$, sind feste, durchdringend riechende feste Körper.

Cyanamid.

Auch ein **Cyanamid**, $\left.\begin{array}{c}\text{Ɵ}N'\\ H\\ H\end{array}\right\}N$ oder $\text{Ɵ}N(NH_2)$, und secundäre Amide des Cyans sind dargestellt, aber ohne praktisches Interesse.

Das Cyan zeigt, wie schon das Chlorcyan zeigt, grosse Neigung sich zu polymerisiren, d. h. sich zu zusammengesetzteren Molekülen anzuhäufen; eine derartige Verbindung ist die

Cyanursäure.

Syn. Tricyansäure.

$$\left.\begin{array}{r}\text{Ɵ}_3N_3'''\\ H_3\end{array}\right\}\Theta_3 + 2H_2\Theta \qquad\qquad \text{Ɵ}_3N_3(\Theta H)_3 + 2H_2\Theta$$

Typenformel. Structurformel.

Cyanursäure.

Die Cyanursäure bildet durchsichtige, an der Luft unter Verlust ihres Krystallwassers verwitternde Krystalle, die geruchlos sind, schwach

Digitized by Google

sauer schmecken und Lackmustinktur röthen. Die Cyanursäure ist ziemlich schwierig in kaltem Wasser, leichter in heissem und in Alkohol und Aether löslich. Beim Erhitzen verwandelt sie sich in Cyansäure, mit starken Säuren anhaltend gekocht, in Kohlensäure und Ammoniak.

Die Cyanursäure bildet sich auf mehrfache Weise; man erhält cyanursaures Kali, wenn man eine Auflösung von cyansaurem Kali mit Essigsäure versetzt; auch entsteht Cyanursäure beim Kochen von festem Chlorcyan mit Wasser:

$$\underset{\text{Festes Chlorcyan}}{C_3N_3Cl_3} + 3H_2O = 3HCl + \underset{\text{Cyanursäure}}{C_3N_3H_3O_3}$$

Am einfachsten aber stellt man sie aus dem Harnstoff dar, indem man denselben vorsichtig so lange erhitzt, bis die anfänglich geschmolzene Masse wieder fest geworden ist. Man löst den Rückstand in Kalilauge und scheidet aus der kalischen Lösung die Cyanursäure durch Salzsäure aus. Darstellung.

Die Bildung der Cyanursäure erfolgt hier nach der Formelgleichung:

$$\underset{\text{Harnstoff}}{3(CH_4N_2O)} = \underset{\text{Cyanursäure}}{C_3N_3H_3O_3} + 3NH_3$$

Cyanursaure Salze. Die Cyanursäure ist eine dreibasische Säure und bildet daher drei Reihen von Salzen, von den allgemeinen Formeln: Cyanursaure Salze.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_3N_3{}'''\\M_3\end{matrix}\right\}O_3}_{\text{neutrale Salze}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_3N_3{}'''\\H.M_2\end{matrix}\right\}O_3 \qquad \left.\begin{matrix}C_3N_3{}'''\\H_2.M\end{matrix}\right\}O_3}_{\text{saure Salze}}$$

Die Salze der Cyanursäure sind meist krystallisirbar, die der Alkalien in Wasser löslich, die übrigen schwer- oder unlöslich. Die cyanursauren Alkalien entwickeln beim Schmelzen Cyansäure, cyansaures Ammoniak und Stickgas, und verwandeln sich in cyansaure Salze.

Die Aether der Cyanursäure, namentlich der Aether der Cyanursäure

Cyanursäure-Methyläther $\left.\begin{matrix}C_3N_3{}'''\\(CH_3{}')_3\end{matrix}\right\}O_3$

prismatische, bei 140°C. schmelzende Krystalle und

Cyanursäure-Aethyläther $\left.\begin{matrix}C_3N_3{}'''\\(C_2H_5{}')_3\end{matrix}\right\}O_3$

ebenfalls grosse Krystalle, bei 85°C. schmelzend, werden neben den Cyansäureäthern, bei der Destillation von äthyl- und methylschwefelsaurem Kali mit cyansauren Alkalien gewonnen und verhalten sich überhaupt den Cyansäureäthern vollkommen analog.

Zu den polymeren Cyanverbindungen gehören weiterhin:

Knallsäure: $C_2H_2N_2O_2$. Diese Verbindung kennt man im freien Zustande nicht, sondern nur in ihren Salzen, den knallsauren Salzen, welche 1 At. oder 2 At. Metall enthalten, sonach die allgemeine Formel $C_2HMN_2O_2$ oder $C_2M_2N_2O_2$ besitzen. Die Knallsäure ist demnach eine zweibasische Säure. Ueber ihre Constitution ist man noch zu keiner Einigung gelangt; sicher ist nur, dass in den knallsauren Salzen nur ein Knallsäure.

Digitized by Google

Theil des Stickstoffs als Cyan enthalten ist, während der andere als $N\Theta_2$ d. h. als Untersalpetersäure darin vorkommt. Sie sind also Cyan enthaltende Nitrokörper.

Man erhält die knallsauren Salze durch Einwirkung von Salpetersäure auf Alkohol bei Gegenwart eines Silber- oder Quecksilbersalzes. Die knallsauren Salze explodiren durch Stoss, Erhitzen oder durch blosse Berührung mit Schwefelsäure mit grosser Heftigkeit. Schwefelammonium zersetzt sie in Harnstoff und in Thiocyansäure. Mit Chlorgas geben sie Cyanchlorür und Chlorpikrin: $\Theta(N\Theta_2)Cl_3$.

Die wichtigeren knallsauren Salze sind folgende:

Knallquecksilber

Knallsaures Quecksilber, Knallquecksilber: $\Theta_2HgN_2\Theta_2$. Weisse, seideglänzende Nadeln, in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter löslich. Verpufft durch Stoss und Schlag mit röthlichem Licht und grosser Gewalt, ebenso durch Erwärmen, den elektrischen Funken, oder Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure.

Wird erhalten, indem man Quecksilber mit concentrirter Salpetersäure und Alkohol behandelt, wobei sehr heftige Einwirkung stattfindet und sich das Knallquecksilber ausscheidet, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird.

dient zur Füllung der Zündhütchen.

Das Knallquecksilber mit $\frac{1}{3}$ Salpeter gemengt dient zur Füllung der Zündhütchen für Percussionsgewehre.

Knallsilber.

Knallsaures Silber, Knallsilber: $\Theta_2Ag_2N_2\Theta_2$. Weisse Nadeln, der obigen Verbindung auch in den Löslichkeitsverhältnissen gleichend. Das Knallsilber kann bis 100° C. erhitzt werden, in höherer Temperatur aber, so auch selbst durch den schwächsten Stoss verpufft es mit grosser Gewalt, sogar unter Wasser. Es ist giftig.

Es wird in analoger Weise dargestellt wie das Knallquecksilber. Auch durch Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wird Knallsilber erhalten.

Fulminursäure.

Fulminursäure. Isocyanursäure: $\Theta_3H_3N_3\Theta_3$. Diese Säure, welche mit der Cyanursäure isomer, deren rationelle Formel aber noch nicht ermittelt ist, bildet sich, wenn man knallsaures Quecksilberoxyd mit Chloralkalien kocht. Es scheidet sich dabei Quecksilberoxyd ab und die filtrirte Lösung enthält nun Quecksilberchlorid und fulminursaures Alkali. Die Fulminursäure, aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, stellt nach dem Abdampfen ihrer Lösung eine feste gelbliche Masse dar, die beim Erhitzen schwach verpufft. Sie ist in Wasser leicht löslich und zeigt in wässeriger Lösung deutlich sauren Geschmack.

Die Fulminursäure ist eine einbasische Säure und bildet mit Metalloxyden Salze, die beim Erhitzen gleich der Säure schwach verpuffen.

Fulminursaures Kali.

Das fulminursaure Kali: $\Theta_3H_2KN_3\Theta_3$, bildet lange Säulen von starkem Glanz und Lichtbrechungsvermögen, die in heissem Wasser leicht löslich sind und beim Erhitzen unter schwacher Feuererscheinung verglimmen.

Fulminursaures Ammoniak.

Das fulminursaure Ammoniak: $\Theta_3H_2(NH_4)N_3\Theta_3$, stellt ebenfalls Krystalle von ausserordentlicher Schönheit dar, die dem klinorhombischen Systeme angehören. Sie haben ein hohes Lichtbrechungs- und Zerstreuungsvermögen und doppelte Strahlenbrechung.

Bei der Behandlung mit Salpeter-Schwefelsäure liefert die Fulminursäure Trinitroacetonitril: $Ɵ_2(NΘ_2)_3N$.

Mellanverbindungen.

Mellanverbindungen. Aus den Schwefelcyanmetallen erhält man bei verschiedenen Einwirkungen eigenthümliche stickstoffhaltige, höchst complicirt zusammengesetzte Verbindungen, bei deren Bildung der Schwefel des Schwefelcyans theils als Schwefelkohlenstoff, theils als Schwefelmetall austritt und in welchen man das Radical

Mellan: $Ɵ_9N_{13}$,

annimmt und sie daher als Mellanverbindungen bezeichnet. Ihre Structur ist noch unerforscht und da sie praktisches Interesse vorläufig auch nicht beanspruchen können, so mag hier ihre Erwähnung genügen.

Sogenannte Metallradicale.

Gepaarte metallhaltige Cyanradicale.

Die Cyanalkalimetalle zeigen gegen gewisse Metalle, wie namentlich Eisen, Kobalt und Platin, ein eigenthümliches Verhalten. Sie vereinigen sich damit nämlich zu Verbindungen, in welchen die genannten Metalle durch die gewöhnlichen Reagentien nicht mehr nachgewiesen werden können und die auch kein Cyan als solches mehr enthalten. Man nimmt daher in diesen Verbindungen gepaarte Radicale an, die Cyan und Eisen, Cyan und Kobalt, Cyan und Platin in näherer Verbindung enthalten, ähnlich wie dies bei den Arsenmethyl-, Arsenäthyl-, Stibäthylverbindungen angenommen wird. Doch ist die eigentliche Structur dieser merkwürdigen Verbindungen noch sehr im Dunkeln und darüber unter den Chemikern vielfache Meinungsverschiedenheit. Die allgemeiner angenommenen derartigen hypothetischen Radicale sind:

Ferrocyan $Ɵ_6 N_6 Fe = Cy_6 Fe$
Ferridcyan $Ɵ_{12} N_{12} Fe_2 = Cy_{12} Fe_2$

Ausserdem ist auch ein dem Ferridcyan analoges Cobaltidcyan, $Ɵ_{12}N_{12}Ɵo$, und ein Platinocyan in Verbindungen supponirt. Die Zusammensetzung des letzteren ist durch die Formel $Ɵ_4N_4Pt$ ausgedrückt. Doch bietet die Constitution dieser Verbindungen noch viel Räthselhaftes dar.

Ferrocyanverbindungen.

Radical Ferrocyan: $Ɵ_6N_6Fe^{IV}$. Symbol Cfy.

Der Ausgangspunkt für alle übrigen Verbindungen dieses vierwerthigen Radicals ist das Blutlaugensalz.

Digitized by Google

Ferrocyankalium. Gelbes Blutlaugensalz: $\left.\begin{matrix}\Theta_6 N_6 Fe^{IV}\\ K_4\end{matrix}\right\} + 3 H_2 \Theta$.

Wenn man thierische stickstoffhaltige Kohle (z. B. Blutkohle) mit Potasche und Eisenfeile verschmilzt (am besten in eisernen Tiegeln), so entsteht Cyankalium und Schwefeleisen, dessen Schwefel von den schwefelsauren Salzen der Potasche stammt. Beim Auslaugen der Schmelze mit Wasser setzt sich nun das Cyankalium mit dem Schwefeleisen in Ferrocyankalium und Schwefelkalium um und beim Eindampfen krystallisirt ersteres Salz aus:

$$6(K\Theta N) + FeS = \Theta_6 N_6 FeK_4 + K_2 S.$$

Ferrocyankalium. Das Salz stellt grosse, meist wohlausgebildete, blass citronengelbe, weiche, glänzende Krystalle des tetragonalen Systems dar, welche einen bitteren Geschmack besitzen und in Wasser, nicht aber in Alkohol löslich sind. Beim Erwärmen verlieren dieselben leicht ihr Krystallwasser; bei stärkerem Erhitzen schmilzt das Blutlaugensalz und zersetzt sich in Cyankalium, Kohlenstoffeisen und Stickstoffgas. Es ist als solches nicht giftig. Verdünnte Säuren aber entwickeln daraus Blausäure.

Hierauf beruht die Darstellung der verdünnten Blausäure (vergl. S. 413). Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Blutlaugensalz erhält man übrigens nicht alles Cyan als Blausäure, sondern es bleibt ein Theil desselben in der Verbindung: $2(KCN)Fe_2\Theta_4N_4$, welche von verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen wird, im Rückstande. Der Vorgang wird durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt:

$$\underset{\text{Ferrocyankalium}}{2(\Theta_6 N_6 FeK_4)} + 3(H_2 S\Theta_4) = \underset{\text{Blausäure}}{6(H\Theta N)} + 3(K_2 S\Theta_4) + \underset{\text{unbenannte Verbindung}}{2(KCN)Fe_2\Theta_4 N_4}$$

Erhitzt man das Blutlaugensalz mit concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich reines Kohlenoxydgas:

$$\Theta_6 N_6 FeK_4 + 6 H_2\Theta + 6(H_2 S\Theta_4) = FeS\Theta_4 + 2(K_2 S\Theta_4) + 3[(NH_4)_2 S\Theta_4] + 6\,\Theta\Theta.$$

Mit Schwefel geschmolzen geht das Ferrocyankalium in Schwefelcyankalium über, durch Chlor wird es in Ferridcyankalium, durch Salpetersäure in Nitroferridcyankalium verwandelt.

Das Ferrocyankalium ist der Ausgangspunkt für die Darstellung der meisten übrigen Ferrocyanüre. Seine wässerige Lösung giebt mit den Salzen der schweren Metalloxyde häufig charakteristisch gefärbte Niederschläge und sie wird deshalb als Reagens für mehrere Metalloxyde, wie Eisen- und Kupferoxyd vielfach benutzt.

Darstellung und Bildung. Ausser der Eingangs erwähnten Methode erhält man auch Blutlaugensalz, wenn man Cyankalium mit Eisenvitriol in Lösung zur Krystallisation bringt, oder wenn man Cyankaliumlösung mit Eisenfeile sieden lässt, wobei sich das Metall unter Wasserstoffentwickelung auflöst. Auch durch Kochen von Berlinerblau mit Kalilauge kann Ferrocyankalium im Kleinen dargestellt werden.

Auf der Bildung des Ferrocyankaliums beim Digeriren von Eisenoxydullösungen mit Cyankalium beruht eine Methode der Entdeckung der Blausäure

Digitized by Google

(vergl. S. 414) und eine solche zur Erkennung des Stickstoffs in organischen Verbindungen. Man erhitzt nämlich zur Ermittelung des letzteren die Substanz mit einem Stückchen Kalium, laugt den Rückstand mit Wasser aus, digerirt das Filtrat mit einer etwas eisenoxydhaltigen Eisenvitriollösung und fügt Salzsäure im Ueberschuss hinzu. War Stickstoff vorhanden, so bildet sich ein blauer Niederschlag von Ferrocyaneisen. Methode, den Stickstoffgehalt organischer Substanzen zu erkennen.

Das Blutlaugensalz findet verschiedene Anwendungen. Man benutzt es zur Darstellung des rothen Blutlaugensalzes, des Berlinerblaues, des Cyankaliums, der officinellen Blausäure, als Reagens auf Eisen- und Kupfersalze, in der Färberei und Zeugdruckerei und zum Stählen des Eisens. Anwendungen.

Durch Fällung eines Zinkoxydsalzes mit Ferrocyankalium erhält man:

Sonstige Ferrocyanmetalle.

Ferrocyanzink: $\left.\begin{matrix} C_6N_6Fe^{IV} \\ Zn_2'' \end{matrix}\right\} + 3H_2O$

als weissen amorphen Niederschlag.

Durch Fällung eines Nickeloxydulsalzes:

Ferrocyannickel: $\left.\begin{matrix} C_6N_6Fe^{IV} \\ Ni_2'' \end{matrix}\right\}$

als grünlich weissen Niederschlag.

Durch Fällung eines Kupferoxydsalzes:

Ferrocyankupfer: $\left.\begin{matrix} C_6N_6Fe^{IV} \\ Cu_2'' \end{matrix}\right\}$ Ferrocyankupfer.

als dunkelpurpurrothen Niederschlag. Er ist für Kupfersalze charakteristisch, und stellt eine sehr empfindliche Reaction auf Letztere dar.

Durch Fällung eines Eisenoxydsalzes oder des Eisenchlorids:

Ferrocyaneisen. Berlinerblau: $(C_6N_6Fe)_3Fe_4$.

Diese auch technisch wichtige Verbindung bildet sich, wenn man die Auflösungen von Eisenoxydsalzen und Ferrocyankalium vermischt, in Gestalt eines schön dunkelblauen Niederschlags, der getrocknet eine dunkelblaue Masse von kupferrothem Strich darstellt. Das Ferrocyaneisen ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Von Oxalsäure und weinsaurem Ammoniak wird es gelöst (blaue Dinte). Beim Kochen mit Kalilauge liefert es Ferrocyankalium unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat. In höherer Temperatur wird es ebenfalls zersetzt. Wird fabrikmässig dargestellt und als blaue Farbe (ziemlich unrein) in den Handel gebracht und namentlich in der Oelmalerei und Färberei verwendet. Ferrocyaneisen. Berlinerblau.

Diese Verbindung erzeugt sich aus Eisenoxyd- und Ferrocyankaliumlösungen auch noch bei ausserordentlicher Verdünnung derselben und es ist deshalb ihre Entstehung eine der empfindlichsten Reactionen auf Eisenoxydsalze. Den dabei stattfindenden Vorgang versinnlicht die Formelgleichung: Wichtige Reaction auf Eisenoxydsalze und Theorie derselben.

$$3(C_6N_6FeK_4) + 2(Fe_2'''Cl_6) = 12KCl + (C_6N_6Fe)_3Fe_4$$

3 Mol. Ferrocyankalium	2 Mol. Eisenchlorid	12 Mol. Chlorkalium	Berlinerblau

Vermischt man Eisenoxydulauflösungen mit Ferrocyankaliumlösung, so erhält man einen weissen, an der Luft blau werdenden Niederschlag.

Es sind auch mehrere gemischte Ferrocyanmetalle dargestellt, in welchen ein Theil des Kaliums durch andere Metalle, Ammonium, Natrium, Baryum, Magnesium ersetzt ist. Das oben erwähnte Ferrocyankupferkalium ist ein solches.

Behandelt man Ferrocyankalium mit rauchender Salzsäure, so erhält man:

Ferrocyanwasserstoffsäure: $\left.\begin{matrix} \Theta_6 N_6 Fe^{IV} \\ H_4 \end{matrix}\right\}$.

Ferrocyanwasserstoff.

Feine weisse Blättchen, leicht löslich in Wasser, daraus nur durch Aether fällbar, an der Luft unter Blaufärbung sich rasch zersetzend. Ihre Lösungen schmecken und reagiren stark sauer und zersetzen sich ebenfalls beim Kochen, wobei sich Blausäure entwickelt und ein weisser Niederschlag absetzt.

Mit den meisten Basen setzt sie sich sofort in Ferrocyanmetalle und Wasser um.

Ferridcyanmetalle.

Leitet man Chlorgas in die Auflösung des Ferrocyankaliums ein, so werden zwei Molekülen dieses Salzes zwei Atome Kalium als Chlorkalium entzogen. Die Flüssigkeit nimmt eine braungrüne Farbe an und setzt beim Abdampfen grosse morgenrothe Krystalle ab, nämlich:

Ferridcyankalium. Rothes Blutlaugensalz: $\left.\begin{matrix} \Theta_{12} N_{12} Fe_2^{VI} \\ K_6 \end{matrix}\right\}$.

Die Bildung dieses Salzes erfolgt nach der Formelgleichung:

$$2(\Theta_6 N_6 Fe K_4) + 2\,Cl = 2\,KCl + \Theta_{12} N_{12} Fe_2 K_6$$

2 Mol. Ferrocyankalium Ferridcyankalium

Indem demnach 2 Mol. Ferrocyankalium 2 Atome Kalium entzogen werden, entsteht eine Verbindung des sechswerthigen hypothetischen Radicals Ferridcyan, $\Theta_{12} N_{12} F_2$ oder $Cy_{12} Fe_2$, welches durch Verankerung zweier Mol. Ferrocyan $(\Theta_6 N_6 Fe - \Theta_6 N_6 Fe)^{VI}$ mittelst zweier Affinitäten gebildet wird.

Ferridcyankalium.

Sehr schöne, grosse, morgenrothe, stark glänzende, monoklinometrische Krystalle, die an der Luft unveränderlich, sich in Wasser mit blaugrüner Farbe lösen, in Alkohol aber unlöslich sind. So wie das Ferrocyankalium giebt auch das Ferridcyankalium mit Metallsalzen Niederschläge von Ferridcyanüren, in welchen die 6 At. Kalium durch andere Metalle ersetzt sind, und die zuweilen eine charakteristische Färbung zeigen, daher auch das Ferridcyankalium als Reagens eine ausgedehnte Anwendung findet.

Die Ferridcyanmetalle unterscheiden sich von den Ferrocyanmetallen hauptsächlich dadurch, dass ihre Auflösungen mit Eisenoxydsalzen keinen Niederschlag, mit Eisenoxydulauflösungen dagegen sogleich eine blaue Fällung geben. Die löslichen haben eine rothe oder rothbraune Farbe.

Digitized by Google

Besondere Erwähnung verdient:

Ferridcyaneisen. Turnbull's Blau: $\left.\begin{matrix}\Theta_{12}N_{12}Fe_2^{VI}\\ Fe_3''\end{matrix}\right\}$.

Ferrid-cyaneisen.

Tiefblauer Niederschlag, der beim Vermischen der Lösungen eines Eisenoxydulsalzes und von Ferridcyankalium entsteht. Getrocknet, schön dunkelblaue Masse mit einem Stich ins Kupferrothe. Ist dem Berlinerblau sehr ähnlich und wird unter diesem Namen, oder als Turnbull's Blau in den Handel gebracht.

Durch die Fällung der Eisenoxydullösungen durch Ferridcyankalium wird letzteres zu einem wichtigen Reagens für Eisenoxydulsalze. Die Bildung des Niederschlags erfolgt nach der Formelgleichung:

$$\underset{\text{Ferridcyankalium}}{\Theta_{12}N_{12}Fe_2K_6} + 3(Fe''S\Theta_4) = 3(K_2S\Theta_4) + \underset{\text{Ferridcyaneisen}}{(\Theta_{12}N_{12}Fe_2)Fe_3}$$

Behandelt man Ferridcyanblei mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man:

Ferridcyanwasserstoffsäure: $\left.\begin{matrix}\Theta_{12}N_{12}Fe_2^{VI}\\ H_6\end{matrix}\right\}$,

Ferridcyan-wasserstoff.

in Gestalt bräunlicher Nadeln von herb-saurem Geschmack, die ausserordentlich leicht zersetzbar sind.

Die Ferridcyanwasserstoffsäure ist in alkalischer Lösung ein sehr kräftiges Oxydationsmittel. Diese Wirkung erläutert das Verhalten derselben gegen Bleioxyd bei Gegenwart von Kali, wodurch sie natürlich nicht mehr als freie Ferridcyanwasserstoffsäure, sondern als Ferridcyankalium wirksam erscheint:

$$\underset{\text{Ferridcyankalium}}{\Theta_{12}N_{12}Fe_2K_6} + K_2\Theta + Pb\Theta = \underset{\text{2 Mol. Ferrocyankalium}}{2(\Theta_6N_6FeK_4)} + Pb\Theta_2$$

Die Wirkung besteht demnach darin, dass das Kalium des Kalis sich mit 1 Mol. Ferridcyankalium zu 2 Mol. Ferrocyankalium umsetzt, während der aus dem Kali freigewordene Sauerstoff sich auf das Bleioxyd überträgt und selbes in Bleisuperoxyd verwandelt.

Platincyanmetalle.

Platincyan-metalle.

Bei der Einwirkung von Cyankalium, Cyanmagnesium, Cyanbaryum auf Platin erhält man eine Reihe eminent krystallisationsfähiger, durch prachtvolle Farben ausgezeichneter interessanter Verbindungen, welche man als Platinocyanmetalle bezeichnet und in denen man das zweiwerthige Radical Θ_4H_4Pt annehmen kann. Allein so wohl individualisirt diese Verbindungen auch sind, so zeigen sich die aus ihrer Zusammensetzung sich berechnenden Formeln so complicirt und theilweise sonderbar, dass es zweifelhaft erscheint, ob in allen diesen Verbindungen dasselbe Radical anzunehmen ist. Wir erwähnen daher diese Verbindungen nur kurz.

Digitized by Google

Platinocyankalium: $\left.\begin{matrix}C_4N_4Pt''\\K_2\end{matrix}\right\} + 3\,H_2O$.

Platino-cyankalium.

Leicht lösliche lange Nadeln, oder stärkere rhombische Säulen von blassgelber Farbe bei durchfallendem und quer auf die Säulenaxe fallendem Lichte, in der Richtung der Säulenaxe aber das Licht lebhaft himmelblau reflectirend.

Diese Verbindung bildet sich beim Schmelzen von Cyankalium mit Platinschwamm, sowie beim Auflösen von Platinchlorür in Cyankalium. Sie ist der Ausgangspunkt für die Darstellung vieler anderer Platincyanüre.

Platinocyanmagnesium: $\left.\begin{matrix}C_4N_4Pt''\\Mg''\end{matrix}\right\} + 7\,H_2O$.

Platino-cyanmagnesium.

Dieses Salz in quadratischen, häufig rosettenförmig gruppirten Prismen krystallisirend, bietet ein prachtvolles Farbenspiel dar. Es zeigt nämlich die mannigfachsten Nuancen von Karminroth im durchfallenden, sowie herrlich grüne und blaue metallisch glänzende Farben im zurückgeworfenen Lichte. Seine wässerige Lösung aber ist beinahe farblos.

Platino-cyan-baryum.

Das **Baryumsalz**, in rhombischen Prismen krystallisirend, hat eine gelbe Körperfarbe und reflectirt in gewissen Richtungen das Licht mit wunderschön blauer und zeisiggrüner Farbe. Es ist in kaltem Wasser etwas schwierig, in kochendem leicht löslich.

Seine Zusammensetzung ist eine völlig anomale und wird durch die Formel $5\,(C_4N_4PtBa'')\,Ba''Cy_2$ ausgedrückt.

Durch Zerlegung des Platinocyankupfers mit Schwefelwasserstoff erhält man die

Platinocyanwasserstoffsäure: $\left.\begin{matrix}C_4N_4Pt''\\H_2\end{matrix}\right\}$, als Krystalle von blauschwarzer Farbe mit metallischem Reflex, leicht löslich und stark sauer.

Platincyan-wasserstoff.

Wenn man Ferrocyankalium so lange mit verdünnter Salpetersäure kocht, bis eine Probe Eisenoxydullösung nicht mehr blau fällt, hierauf mit kohlensaurem Natron neutralisirt, kocht und das Filtrat eindampft, so krystallisirt zuerst Salpeter, dann aber das sogenannte

Nitroprussidnatrium: $\left.\begin{matrix}C_{10}N_{10}(NO)_2Fe_2^{IV}\\Na_4\end{matrix}\right\} + 4\,H_2O$?

Nitroferrid-cyan-natrium (Nitro-prussid-natrium).

Grosse rubinrothe Krystalle des rhombischen Systems, luftbeständig, aber am Sonnenlichte unter Entwickelung von Stickoxyd und Bildung von Ferrocyaneisen sich zersetzend. Die wässerige Lösung giebt mit den meisten Metallsalzen Niederschläge.

Wird als Reagens auf lösliche Schwefel-metalle an-gewendet.

Auch die übrigen löslichen Nitroferridcyanmetalle haben eine rothe Farbe. Das Nitroferridcyannatrium ist eines der empfindlichsten Reagentien auf lösliche Schwefelmetalle. Es bringt nämlich, ebenso wie die übrigen löslichen Nitroprusside, in Lösungen, die auch nur eine Spur eines Sulfürs enthalten, eine wunderschöne purpurviolette Färbung hervor.

Behandelt man Nitroprussidsilber mit Salzsäure, so erhält man:

Digitized by Google

Nitroprussidwasserstoff.

Nitroprussidwasserstoffsäure: $\left.\begin{matrix}Ɵ_{10}N_{10}(NΘ)_2Fe_2^{IV}\\H_4\end{matrix}\right\}$, in rothen zerfliesslichen Krystallen.

Alle diese Formeln können als definitiv festgestellt nicht erachtet werden. Aus dem Verhalten dieser Verbindungen ergiebt sich aber, dass ein Theil des Stickstoffs in ihnen nicht in der Form von Cyan, sondern in der Atomgruppe $NΘ$ (als Stickoxyd) enthalten ist.

Carbonylverbindungen.

Radical Carbonyl: $ƟΘ''$ Kohlenoxyd.

An die Cyanverbindungen schliessen wir einige Verbindungen des Radicals Carbonyl an, zu welchen, wie wir aus zahlreichen Umsetzungen der Cyanverbindungen ersehen konnten, die ersteren in sehr naher Beziehung stehen, da sie sich sehr leicht ineinander umsetzen lassen. Wir geben zunächst eine tabellarische Uebersicht der hierher gehörigen Carbonylverbindungen und heben dann einige davon behufs einer näheren Betrachtung heraus:

$ƟΘ''$	$ƟΘΘ$	$\left.\begin{matrix}ƟΘ''\\H_2\end{matrix}\right\}Θ_2$	$\left.\begin{matrix}ƟΘ''\\Cl_2\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}ƟΘ''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$
Carbonyl (Kohlenoxyd)	Kohlensäure-anhydrid	Kohlensäure in den kohlensauren Salzen	Carbonylchlorür (Chlorkohlenoxyd)	Carbamid

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N$ $\left.\begin{matrix}ƟΘ''\\H\end{matrix}\right\}Θ$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N$ $\left.\begin{matrix}ƟΘ\\H\end{matrix}\right\}S$	$ƟΘS$
Carbaminsäure	Sulfocarbaminsäure	Kohlenoxysulfid

An diese Carbonylverbindungen schliessen sich die Verbindungen des Sulfocarbonyls $ƟS$:

$\left.\begin{matrix}ƟS''\\H_2\end{matrix}\right\}S_2$	$\left.\begin{matrix}ƟS''\\Ɵ_3H_5'\\H_3\end{matrix}\right\}N_2$	$\left.\begin{matrix}H\\ƟS''\\Ɵ_2H_5'\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Θ\\S\end{matrix}$
Sulfocarbonsäure (in den Sulfocarbonaten)	Allylsulfocarbamid	Aethyloxysulfocarbonsäure

Von diesen Verbindungen haben wir Kohlenoxyd, Kohlensäureanhydrid und Schwefelkohlenstoff bereits in der anorganischen Chemie kennen gelernt, $\left.\begin{matrix}ƟΘ''\\H_2\end{matrix}\right\}Θ_2$ und $\left.\begin{matrix}ƟS''\\H_2\end{matrix}\right\}S_2$ kennt man im freien Zustande nicht, sondern nur in den kohlensauren Salzen und den Sulfocarbonaten, die wir ebenfalls zum Theil bereits kennen, wir werden daher hier nur einige andere Carbonyl- und Sulfocarbonylverbindungen näher betrachten.

Digitized by Google

Carbonylchlorür.

Syn. Chlorkohlenoxyd, Phosgengas.

$\left.\begin{matrix}\mathrm{CO''}\\ \mathrm{Cl_2}\end{matrix}\right\}$	$\mathrm{COCl_2}$
Typenformel.	Structurformel.

Carbonylchlorür. Farbloses Gas von 3,424 specif. Gew., von erstickendem, zu Thränen reizendem Geruch, feuchtes Lackmuspapier röthend; mit Wasser zusammengebracht, zerfällt es in Kohlensäure und Salzsäure:

$$\mathrm{COCl_2} + \mathrm{H_2O} = \mathrm{CO_2} + 2\,\mathrm{HCl}$$

Antimon, Arsen, Zinn, Zink in dem Gase erhitzt, werden in Chlormetalle übergeführt unter Abscheidung von Kohlenoxydgas; Zinkoxyd zersetzt sich damit beim Erhitzen in Chlorzink und Kohlensäure, Ammoniakgas in Salmiak und Carbamid.

Das Carbonylchlorür bildet sich durch directe Vereinigung gleicher Volumina Kohlenoxyd- und Chlorgas im Sonnenlichte. Es entsteht ausserdem bei der Einwirkung von Kohlenoxydgas auf Antimonchlorid, sowie bei der trocknen Destillation der trichloressigsauren Salze und anderer gechlorter Producte.

Harnstoff.

Carbamid oder Amid der Carbaminsäure.

$\left.\begin{matrix}\mathrm{CO''}\\ \mathrm{H_2}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{N_2}$	$\left\{\begin{matrix}\mathrm{NH_2}\\ \mathrm{CO}\\ \mathrm{NH_2}\end{matrix}\right.$
Typenformel.	Structurformel.

Eigenschaften. Weisse, seideglänzende, gestreifte, vierseitige Prismen, die an den Enden sehr regelmässig durch eine oder zwei schiefe Endflächen geschlossen werden. Bei gestörter, oder zu rascher Krystallisation bildet er feine weisse Nadeln. Der Harnstoff ist geruchlos, schmeckt bitterlich-kühlend, ähnlich wie Salpeter, mit dem er auch im Aeusseren grosse Aehnlichkeit zeigt und ist luftbeständig. In Wasser und Alkohol ist er leicht löslich, in Aether dagegen wenig löslich. Die wässerige Lösung ist vollkommen neutral. Beim Erhitzen schmilzt er, entwickelt Ammoniak und wird vollständig zersetzt.

Verbindungen des Harnstoffs. Der Harnstoff verbindet sich mit Säuren, mit Basen und mit Salzen. Einige dieser Verbindungen sind von praktischer Wichtigkeit, wir werden sie daher näher beschreiben.

Salpetersaurer Harnstoff. Salpetersaurer Harnstoff: $\mathrm{CH_4N_2O, HNO_3}$, wird erhalten, wenn zu einer reinen concentrirten Harnstofflösung mässig concentrirte reine Salpetersäure gesetzt und das Gemisch abgekühlt wird. Der sal-

Digitized by Google

petersaure Harnstoff scheidet sich in Gestalt von weissen glänzenden Blättchen, bei langsamer Krystallisation auch wohl in deutlich prismatischen Krystallen aus. Er ist luftbeständig, leichtlöslich in Wasser und löslich in Weingeist. Seine wässerige Lösung efflorescirt sehr stark und reagirt sauer. Beim Erwärmen zersetzt er sich schon bei 100° C. Beim raschen Erhitzen verpufft er.

Oxalsaurer Harnstoff.

Oxalsaurer Harnstoff: $2(\mathrm{C}H_4N_2\Theta)$, $\mathrm{C}_2H_2\Theta_4$, bildet sich ebenfalls durch unmittelbare Vermischung von Oxalsäure- und Harnstofflösungen. Dünne, lange, gewöhnlich büschelförmig gruppirte Krystallblättchen, zuweilen ausgebildete Prismen. In kaltem Wasser schwer, in siedendem leichter löslich, in Alkohol schwierig löslich.

Phosphorsaurer Harnstoff.

Phosphorsaurer Harnstoff: $\mathrm{C}H_4N_2\Theta$, $H_3P\Theta_4$, krystallisirt in grossen glänzenden rhombischen Krystallen, die sehr leicht löslich sind. Scheint unter Umständen im Harn fertig gebildet vorzukommen.

Von Verbindungen des Harnstoffs mit Basen und Salzen sind zu erwähnen:

Harnstoff-Quecksilberoxyd.

Harnstoff-Quecksilberoxyd. Setzt man zu einer mit Kali versetzten Harnstofflösung salpetersaures Quecksilberoxyd, so bildet sich ein weisser Niederschlag, der nach der Formel $\mathrm{C}H_4N_2\Theta, 2\,Hg\Theta''$ zusammengesetzt ist. Wendet man dagegen eine Lösung von Quecksilberchlorid an, so erhält man eine gelbe Verbindung von der Zusammensetzung: $2(\mathrm{C}H_4N_2\Theta), 3\,Hg\Theta$.

Harnstoff-Chlornatrium.

Harnstoff-Chlornatrium: $\mathrm{C}H_4N_2\Theta$, $NaCl + H_2\Theta$, scheidet sich in glänzenden, rhombischen Prismen beim Verdunsten der Lösungen von Harnstoff und Kochsalz aus. Auch aus Menschenharn erhält man bisweilen diese Verbindung beim Abdampfen. Die Anwesenheit von Harnstoff bewirkt ferner die Krystallisation des Kochsalzes in Octaëdern, welche man früher als für die Gegenwart von Harnstoff in thierischen Flüssigkeiten beweisend gehalten hat. Es haben aber auch andere Stoffe die Eigenschaft, die Krystallisation des Kochsalzes in Octaëdern zu veranlassen.

Salpetersaurer Silberoxyd-Harnstoff.

Salpetersaurer Silberoxyd-Harnstoff: $\mathrm{C}H_4N_2\Theta$, $AgN\Theta_3$, entsteht beim Vermischen der Lösungen von Harnstoff und salpetersaurem Silberoxyd in grossen rhombischen Prismen.

Salpetersaurer Quecksilberoxyd-Harnstoff.

Salpetersaurer Quecksilberoxyd-Harnstoff. Versetzt man eine Harnstofflösung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd, so entsteht ein weisser flockiger Niederschlag, der je nach der Concentration der Flüssigkeit eine wechselnde Zusammensetzung zeigt.

Wenn man einer verdünnten Harnstofflösung, eine gleichfalls verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd allmählich zusetzt und die freie Säure der Mischung von Zeit zu Zeit mit kohlensaurem Natron neutralisirt, so erhält man einen Niederschlag, der Harnstoff in Verbindung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd enthält. Fährt man mit dem Zusatz von Quecksilbersalz und kohlensaurem Natron abwechselnd fort, so lange noch dieser Niederschlag gebildet wird, so stellt sich ein Punkt ein, bei welchem durch den Zusatz von kohlensaurem Natron die

Digitized by Google

Mischung oder der Ort, wo der Tropfen hinfällt, eine gelbe Färbung von Quecksilberoxydhydrat, oder basisch-salpetersaurem Quecksilberoxyd annimmt. Zu diesem Zeitpunkte ist aller Harnstoff gefällt und der Niederschlag enthält 1 Mol. Harnstoff oder 60 Gewichtstheile auf 2 Mol., oder 432 Gewichtstheile Quecksilberoxyd. Auf dieses Verhalten gründet sich eine sehr genaue und zugleich leicht und rasch ausführbare Methode der quantitativen Bestimmung des im Harn enthaltenen Harnstoffs, welche für physiologische und ärztliche Zwecke zunächst als Maass des Stoffwechsels sehr wichtig sein kann.

Liebig's Methode der Bestimmung des Harnstoffs im Harn.

Diese von Liebig ersonnene Methode besteht im Wesentlichen darin, dass man zu dem Harn, dessen Harnstoffgehalt bestimmt werden soll, nachdem vorher die darin enthaltene Phosphorsäure durch eine Mischung von Aetzbaryt und salpetersaurem Baryt ausgefällt ist, aus einem Tropfglase (Bürette) so lange von einer titrirten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd tropfenweise zufügt, bis eine herausgenommene Probe durch kohlensaures Natron gelb gefärbt wird. Unter titrirten Lösungen aber versteht man solche, deren Gehalt an Reagens in einem bestimmten Volumen man vorher genau bestimmt hat. Dies geschieht in vorliegendem Falle, indem man zuerst mit einer gewogenen Menge reinen Harnstoffs die Probe vornimmt, und nun abliest, wie viel Raumtheile der Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd man zur Beendigung der Reaction verbraucht hat. Eine Flüssigkeit auf einen bestimmten Gehalt an Reagens bringen, heisst Titriren; unter Titrirmethoden versteht man Gewichtsbestimmungen ohne Anwendung der Wage, durch einfache Berechnung aus dem verbrauchten Volumen titrirter Lösungen.

Wichtigere Zersetzungen des Harnstoffs.

Wichtigere Zersetzungen des Harnstoffs. Wird der Harnstoff bis über 100° C. erhitzt, so entweicht Ammoniak und bei stärkerem Erhitzen auf 150° bis 160° C. hat man im Rückstande Cyanursäure, Ammelid und Biuret, bei noch stärkerem Erhitzen bildet sich Cyansäure.

Der Harnstoff verwandelt sich durch Säuren, Alkalien und durch Fäulniss des Harns in kohlensaures Ammonium.

Starke Mineralsäuren und die Hydrate der Alkalien verwandeln den Harnstoff unter Aufnahme von 2 Mol. Wasser in kohlensaures Ammonium:

$$CH_4N_2O + 2H_2O = CH_8N_2O_3 = (NH_4)_2CO_3$$

Dieselbe Zersetzung erleidet eine wässerige Harnstofflösung, wenn derselben organische fäulnissfähige Substanzen: Fermente, zugesetzt werden, derselbe Vorgang findet auch bei der Fäulniss des Harns unter dem Einfluss des als Ferment wirkenden Harnblasenschleims (daher enthält gefaulter Harn keinen Harnstoff mehr und braust mit Säuren) statt, ja selbst schon beim Kochen mit Wasser. Erhitzt man eine Harnstofflösung in zugeschmolzenen starken Glasröhren bis auf 230° bis 240° C., so ist diese Umsetzung sehr bald vollständig.

Dieses Verhalten des Harnstoffs wurde ebenfalls zur Gewichtsbestim-

Digitized by Google

mung des Harnstoffs benutzt, indem man ihn entweder durch Schwefelsäure zersetzte und das gebildete Ammoniak wog, oder indem man die bei der Zersetzung des Harnstoffs in zugeschmolzenen Röhren gebildete Kohlensäure an Baryt band und wog.

Zersetzung durch salpetrige Säure und Chlor.

Salpetrige Säure zerlegt den Harnstoff in Wasser, Stickstoff und Kohlensäure: $ϴ H_4 N_2 Θ + N_2 Θ_3 = ϴ Θ_2 + 4 N + 2 H_2 Θ$.

Chlor setzt ihn in Stickstoff, Kohlensäure und Salzsäure um.

Vorkommen.

Harnstoff ist der Hauptbestandtheil des Harns der Säugethiere und in physiologischer Beziehung sehr wichtig.

Vorkommen. Der Harnstoff ist der Hauptbestandtheil des Harns der Säugethiere und des Menschen, findet sich aber auch im Harne der Vögel und einiger Reptilien. Er ist ferner ein Bestandtheil sämmtlicher Organe der **Plagiostomen**, der Glasfeuchtigkeit des Auges, des Schweisses und des Blutes, welches aber unter normalen Verhältnissen nur sehr geringe Mengen davon enthält. Der Harn gesunder Menschen enthält durchschnittlich 20 bis 30 pro Mille und die in 24 Stunden ausgeschiedene Menge beträgt im Mittel 30 bis 35 Grammes. Der Harnstoff ist eines der Endproducte der sogenannten regressiven Stoffmetamorphose, des Umsatzes thierischer Gewebe zu immer einfacheren und einfacheren Verbindungen und seine Bildung geht nicht, wie man früher glaubte, in den Nieren, sondern im Blute vor sich; das erklärt sein normales Vorkommen im Blute. Bei gewissen Krankheiten, bei welchen die Ausscheidung desselben durch die Nieren gehemmt ist, ist er im Blute in reichlicherer Menge enthalten, ebenso im Schweisse, ja er findet sich dann auch in anderen Secreten, in hydropischen Transsudaten, im Speichel, im Erbrochenen. Auch im Fruchtwasser: der Amniosflüssigkeit, ist Harnstoff nachgewiesen.

Bildung.

Bildung und Darstellung. Die Bildungsweisen des Harnstoffs sind sehr mannigfaltige.

Der Harnstoff liefert die schlagendsten Beweise für die Möglichkeit, organische Verbindungen im engeren Sinne, d. h. durch den Lebensprocess gebildete, auch künstlich und zwar auch aus sogenannten **anorganischen** Kohlenstoffverbindungen darzustellen. Seine künstlichen Bildungsweisen sind nachstehende:

Künstliche Bildungsweisen.

1) Abdampfen der Lösung des isomeren **cyansauren Ammoniums**, wobei sich dasselbe durch molekulare Umlagerung in Harnstoff umsetzt (**Wöhler**):

$$\left.\begin{matrix} ϴN' \\ NH_4' \end{matrix}\right\} Θ = ϴH_4N_2Θ \qquad \left.\begin{matrix} ϴΘ'' \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 = ϴH_4N_2Θ$$

Cyansaures Ammonium — Harnstoff

Es war der erste Fall einer derartigen künstlichen Darstellung.

2) Behandlung von **Carbonylchlorür** (Chlorkohlenoxyd) mit **Ammoniak** im zugeschmolzenen Rohre in höherer Temperatur:

$$\left.\begin{matrix} ϴΘ'' \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 = \left.\begin{matrix} ϴΘ'' \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 + \left.\begin{matrix} H_2 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$$

Carbonylchlorür — 2 Mol. Ammoniak — Harnstoff — 2 Mol. Salzsäure

Digitized by Google

3) Einwirkung von Kohlensäureäthyläther auf Ammoniak bei 180° im zugeschmolzenen Rohre:

$$\left.\begin{matrix}\text{CO}''\\(\text{C}_2\text{H}_5{}')_2\end{matrix}\right\}\text{O}_2 + \left.\begin{matrix}\text{H}_2\\\text{H}_2\\\text{H}_2\end{matrix}\right\}\text{N}_2 = \left.\begin{matrix}\text{CO}''\\\text{H}_2\\\text{H}_2\end{matrix}\right\}\text{N}_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}\text{C}\text{H}_5{}'\\\text{H}\end{matrix}\right\}\text{O}\right)$$

Kohlensaures Aethyl — 2 Mol. Ammoniak — Harnstoff — 2 Mol. Alkohol

und in analoger Weise aus Carbaminsäure-Aethyläther.

4) Erhitzen von carbaminsaurem Ammoniak und von käuflichem kohlensauren Ammoniak (Sesquicarbonat) auf 140° in zugeschmolzenen Röhren:

$$\left\{\begin{matrix}\text{N H}_2\\\text{CO}\\\text{O(N H}_4)\end{matrix}\right. - \text{H}_2\text{O} = \left\{\begin{matrix}\text{N H}_2\\\text{CO}\\\text{N H}_2\end{matrix}\right.$$

Carbaminsaures Ammonium — Harnstoff

Harnstoff wird ausserdem bei der Behandlung von Harnsäure mit oxydirenden Agentien, oder activem Sauerstoff (Ozon), des Kreatins und Allantoins mit Alkalien, beim Kochen einer wässerigen Lösung der Oxalur- oder Allophansäure, — und auf mehrfach andere Weise erzeugt.

Darstellung aus Harn. Der einfachste Weg, um den Harnstoff aus Menschenharn zu gewinnen, ist folgender: Man concentrirt den Harn im Wasserbade und setzt reine Salpetersäure zu, worauf die ganze Masse zu einem Brei von salpetersaurem Harnstoff erstarrt. Man lässt die Flüssigkeit auf einem Trichter abtropfen, krystallisirt den salpetersauren Harnstoff um und zersetzt ihn mit kohlensaurem Baryt, wobei sich salpetersaurer Baryt und Harnstoff bilden, der aus dem eingedampften Rückstande mit Alkohol ausgezogen und durch Verdunsten des Alkohols krystallisirt erhalten wird.

Die reichlichste Ausbeute an Harnstoff erhält man bei seiner künstlichen Darstellung aus cyansaurem Ammonium. Man vermischt cyansaures Blei mit schwefelsaurem Ammoniak, digerirt mit einer hinreichenden Menge Wassers bei mässiger Wärme, filtrirt und dampft die Lösung zur Krystallisation ein.

Das cyansaure Blei erhält man durch gelindes Schmelzen von Cyankalium mit Mennige, Ausziehen der erkalteten Masse mit Wasser und Fällen der filtrirten Lösung mit salpetersaurem Baryt, wodurch kohlensaurer Baryt gefällt wird. Die filtrirte Lösung liefert auf Zusatz von salpetersaurem Blei cyansaures Blei als Niederschlag.

Zusammengesetzte Harnstoffe.

Zusammengesetzte oder copulirte Harnstoffe. Bringt man Cyansäure, statt mit Ammoniak, mit den Aminbasen der einatomigen Alkoholradicale zusammen, d. h. verdunstet man statt cyansaurem Ammoniak cyansaures Methylamin, Aethylamin, Phenylamin, Allylamin etc., so erhält man die sogenannten zusammengesetzten Harnstoffe, d. h. Harnstoff, in welchem der Wasserstoff zum Theil durch Alkoholradicale vertreten ist.

Digitized by Google

Ebenso erhält man diese Verbindungen durch Behandlung der **Cyansäureäther** mit Ammoniak.

Bildung der zusammengesetzten Harnstoffe.

Die Bildung der zusammengesetzten Harnstoffe versinnlicht nachstehende Formelgleichung:

H_3N Ammoniak	+	$\text{Є}N\Theta H$ Cyansäure	=	$\text{Є}H_4N_2\Theta$ Harnstoff
$\text{Є}H_5N$ Methylamin	+	$\text{Є}N\Theta H$ Cyansäure	=	$\text{Є}_2H_6N_2\Theta$ Methylharnstoff
Є_2H_7N Aethylamin	+	$\text{Є}N\Theta H$ Cyansäure	=	$\text{Є}_3H_8N_2\Theta$ Aethylharnstoff
		etc. etc.		

Ferner

$\text{Є}N\Theta\text{Є}H_3$ Cyansaures Methyl	+	NH_3	=	$\text{Є}_2H_6N_2\Theta$ Methylharnstoff
$\text{Є}N\Theta\text{Є}_2H_5$ Cyansaures Aethyl	+	NH_3	=	$\text{Є}_3H_8N_2\Theta$ Aethylharnstoff
		etc. etc.		

So wie der Harnstoff als das Amid der Kohlensäure betrachtet werden kann, so kann man die Cyansäure: $\text{Є}N\Theta H$, als das Imid der Kohlensäure betrachten. In diesem Falle könnte ihre typische Formel:

$$\left.\begin{matrix} H \\ \text{Є}\Theta'' \end{matrix}\right\} N$$

geschrieben werden.

Dann lässt sich die Bildung der zusammengesetzten Harnstoffe in nachstehender Weise versinnlichen:

Cyansäure $\left.\begin{matrix} H \\ \text{Є}\Theta'' \end{matrix}\right\} N$ / Ammoniak $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ $= \left.\begin{matrix} H \\ \text{Є}\Theta'' \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2$ Harnstoff

Cyansäure $\left.\begin{matrix} H \\ \text{Є}\Theta'' \end{matrix}\right\} N$ / Methylamin $\left.\begin{matrix} \text{Є}H_3' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ $= \left.\begin{matrix} H \\ \text{Є}\Theta'' \\ \text{Є}H_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ Methylharnstoff

etc. etc.

Durch Einwirkung der cyansauren Aetherarten auf Aminbasen entstehen die tertiären Amide.

Bringt man die **cyansauren Aetherarten mit Aminbasen** zusammen, so entstehen die tertiären Amide:

$\left.\begin{matrix} \text{Є}\Theta'' \\ (\text{Є}H_3')_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ Dimethylharnstoff	$\left.\begin{matrix} \text{Є}\Theta'' \\ \text{Є}H_3' \\ \text{Є}_2H_5' \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ Methyläthylharnstoff	$\left.\begin{matrix} \text{Є}\Theta'' \\ (\text{Є}_2H_5')_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ Diäthylharnstoff	$\left.\begin{matrix} \text{Є}\Theta'' \\ \text{Є}_2H_5' \\ \text{Є}_5H_{11}' \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ Aethylamylharnstoff
$\left.\begin{matrix} \text{Є}\Theta'' \\ \text{Є}_6H_5' \\ \text{Є}_2H_5' \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ Aethylphenylharnstoff	$\left.\begin{matrix} \text{Є}\Theta'' \\ \text{Є}_6H_5' \\ \text{Є}_6H_5' \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ Diphenylharnstoff (Flavin)		

Digitized by Google

Die Bildung dieser tertiären Amide versinnlichen nachstehende Formelgleichungen:

CH_5N	+	$CNO\,CH_3$	=	$C_3H_8N_2O$
Methylamin		Cyansaures Methyl		Dimethylharnstoff
C_2H_7N	+	$CNO\,C_2H_5$	=	$C_5H_{12}N_2O$
Aethylamin		Cyansaures Aethyl		Diäthylharnstoff
C_2H_7N	+	$CNO\,CH_3$	=	$C_4H_{10}N_2O$
Aethylamin		Cyansaures Methyl		Methyläthylharnstoff

etc. etc.

Lässt man cyansaure Aetherarten auf secundäre Aminbasen einwirken, so erhält man ebenfalls zusammengesetzte Harnstoffe. So giebt cyansaures Aethyl und Diäthylamin Triäthylharnstoff:

$$\underset{\text{Cyansaures Aethyl}}{CNO\,C_2H_5} + \underset{\text{Diäthylamin}}{C_4H_{11}N} = \underset{\text{Triäthylharnstoff}}{C_7H_{16}N_2O}$$

Eigenschaften der zusammengesetzten Harnstoffe.

Alle diese Verbindungen gleichen in ihrem Verhalten mehr oder weniger dem primären Harnstoff. Sie bilden farblose, in Wasser und Alkohol meist leicht lösliche Krystalle und verbinden sich mit 1 Mol. Säure zu salzartigen Körpern, von denen die mit Salpetersäure und Oxalsäure schwer löslich und krystallisirbar sind.

Die zusammengesetzten Harnstoffe mit einem Alkoholradical sind nichtflüchtig und liefern beim Kochen mit Kali kohlensaures Kali und Ammoniak und die entsprechende Aminbase. Die zusammengesetzten Harnstoffe mit zwei Alkoholradicalen sublimiren beim Erhitzen unzersetzt. Ihre Zersetzung mit Kali ist jener der Harnstoffe mit einem Alkoholradical analog, nur liefern sie 2 Mol. Aminbase. Beim Erhitzen in Salzsäuregas zerfallen sie in ein salzsaures Salz der Aminbase und Cyansäureäther, sie zerfallen demnach einfach in ihre Componenten. Diäthylharnstoff giebt auf diese Weise behandelt salzsaures Aethylamin und cyansaures Aethyl:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5{}' \\ CO'' \\ C_2H_5{}' \\ H_2 \end{matrix}\right\}N_2 + HCl = \frac{\left.\begin{matrix} C_2H_5{}' \\ CO'' \end{matrix}\right\}N = \text{cyansaures Aethyl}}{\left.\begin{matrix} C_2H_5{}' \\ H_2 \end{matrix}\right\}N,\,HCl = \text{salzsaures Aethylamin}}$$

Die Harnstoffe mit Säureradicalen, wie der Acetylharnstoff und die Harnstoffe, welche das Radical Phenyl enthalten, haben die Fähigkeit, sich mit Säuren zu verbinden, nicht mehr. Es erklärt sich dieses aus der Natur dieser Radicale.

Harnstoffe mit zweiatomigen Alkoholradicalen.

Auch die zweiatomigen Alkoholradicale können in das Molekül des Harnstoffs eintreten und zusammengesetzte Harnstoffe bilden. Die zweiatomige Natur dieser Radicale bedingt es aber, dass sie zwei Atome gewöhnlichen Harnstoffs zusammenankern, oder was dasselbe ist, dass sie durch Zusammenlagerung von 2 Mol. Cyansäure und 1 Mol. einer Diaminbase entstehen. Behandelt man cyansaures Silberoxyd mit salpetersaurem Aethylendiamin, so erhält man Chlorsilber und Aethylenharnstoff. Die Bildung dieses Harnstoffs wird ersichtlich durch folgendes Schema:

Digitized by Google

$$2\text{ Mol. Cyansäure} = \frac{\left.\begin{matrix}H_2\\(ЄΘ'')_2\end{matrix}\right\}N_2}{\left.\begin{matrix}Є_2H_4''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2} = \left.\begin{matrix}H_2\\(ЄΘ'')_2\\Є_2H_4''\\H_4\end{matrix}\right\}N_4$$

Aethylendiamin — Aethylenharnstoff

Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt der Aethylenharnstoff in Kohlensäure, Ammoniak und Aethylendiamin.

Carbaminsäure.

$$\left.\begin{matrix}NH_2ЄΘ\\H\end{matrix}\right\}Θ \quad \text{oder} \quad \left\{\begin{matrix}NH_2\\ЄΘ\\ΘH\end{matrix}\right.$$

Typenformel. Structurformel.

Carbaminsäure.

Ist im freien Zustande nicht bekannt. Als ihr Amid kann nach gewissen Reactionen der Harnstoff betrachtet werden, der dann die typische Formel $\left.\begin{matrix}NH_2ЄΘ\\H_2\end{matrix}\right\}N$ erhält.

Löst man aber diese typische Formel in ihre Elemente und ihre gegenseitige Bindung auf, so findet man, dass die Structurformeln des Amids der Kohlensäure und des Amids der Carbaminsäure zusammenfallen.

Aetherarten der Carbaminsäure. (Urethane).

Am besten studirt sind die Aetherarten der Carbaminsäure, namentlich:

Carbaminsäure-Methyläther: (Methylurethan) $\left.\begin{matrix}NH_2ЄΘ''\\ЄH_3'\end{matrix}\right\}Θ$, bei 52° C. schmelzende rhombische Tafeln, bei 177° C. siedend.

Carbaminsäure-Aethyläther: (Urethan) $\left.\begin{matrix}NH_2ЄΘ''\\Є_2H_5'\end{matrix}\right\}Θ$, farblose Krystallblätter, unter 100° C. schmelzend, bei 180° C. sublimirend. Leicht löslich.

Bildet sich, bei der Behandlung von Kohlensäureäthyläther mit Ammoniak, auch beim Erhitzen von salpetersaurem Harnstoff mit absolutem Alkohol in zugeschmolzenen Röhren. Erhitzt man es in zugeschmolzenen Röhren mit Ammoniak auf 150° C., so erhält man umgekehrt Harnstoff und Alkohol.

Carbaminsäure-Amyläther: (Amylurethan) $\left.\begin{matrix}NH_2ЄΘ''\\Є_5H_{11}'\end{matrix}\right\}Θ$.

Fester, in Alkohol, Aether und Wasser löslicher Körper, aus der wässerigen Lösung in seideglänzenden Nadeln krystallisirend. Schmilzt bei 66° und destillirt bei 220°. Ist isomer mit Leucin.

Bildungsweisen derselben.

Man erhält diese Aetherarten oder die Urethane, bei Behandlung der Kohlensäureäther mit Ammoniak, bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Alkohole und endlich bei der Einwirkung von Cyansäure auf Alkohole.

Biuret.

$$Є_2H_5N_3Θ_2 + H_2Θ$$

Biuret.

Dieser Körper bildet sich beim Erhitzen des Harnstoffs auf 150° bis 170° C. und stellt kleine, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Kry-

Digitized by Google

stalle dar, die beim Erhitzen schmelzen, Ammoniak entwickeln und sich dabei in Cyanursäure verwandeln. Beim Erhitzen im Chlorwasserstoffgasstrome zerfällt er in Cyanursäure, Harnstoff, Guanidin, Ammoniak und Kohlensäure.

Man kann das Biuret betrachten als ein secundäres Amid, in welchem 2 At. typischen Wasserstoffs durch zwei Carbaminsäureradicale vertreten sind. Demnach könnte seine Formel geschrieben werden:

$$\left.\begin{matrix} NH_2\mathrm{CO} \\ NH_2\mathrm{CO} \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Von den **Sulfocarbonylderivaten** sind nachstehende besonderer Erwähnung werth:

Kohlenoxysulfid.

$$\mathrm{COS}$$

Kohlenoxysulfid.

Dieser Körper, welchen die Theorie als existenzfähig vorhersagen musste, gewissermaassen Kohlensäureanhydrid, in welchem ein zweiwerthiges Sauerstoffatom durch ein zweiwerthiges Schwefelatom substituirt ist, ist jüngst entdeckt.

Er bildet sich durch directe Vereinigung von Kohlenoxyd und Schwefeldampf bei Rothgluth. Reiner aber bei der Zerlegung der **Thiocyansäure** durch verdünnte Säuren nach der Formelgleichung:

$$\mathrm{CNSH} + H_2\mathrm{O} = \mathrm{COS} + NH_3.$$

Farbloses, eigenthümlich riechendes Gas, von sehr schwach saurer Reaction, mit blauer Flamme brennbar, mit $1^1/_2$ Vol. Sauerstoffgas gemischt, mit Knall und bläulichweisser Flamme explodirend. Anhaltende Glühhitze zerlegt das Gas in Kohlenoxyd und Schwefeldampf. Kohlenoxysulfid wird von Wasser etwa bis zum gleichen Volumen absorbirt. Die wässerige Lösung besitzt den eigenthümlichen Geruch des Gases und prickelnden Geschmack. Kaustische Alkalien absorbiren das Gas ebenfalls, jedoch langsamer wie Kohlensäure, unter Verschwinden des Geruchs. Verdünnte Säuren entwickeln aus der Lösung Kohlensäure und Schwefelwasserstoffgas. Leitet man das Gas in Baryt- oder Kalkwasser, so fallen die Carbonate nieder und die Lösung enthält Schwefelmetall.

Scheint in Schwefelquellen vorzukommen.

Das Gas scheint in der Natur ziemlich verbreitet zu sein und namentlich in Schwefelquellen vorzukommen.

Aethylsulfocarbonsäure.

Syn. Xanthogensäure. Aethersulfokohlensäure. Aethyloxysulfocarbonsäure.

$$\mathrm{C}_2H_6S_2\mathrm{O}.$$

Xanthogensäure.

Farblose, ölige Flüssigkeit, schwerer als Wasser, von unangenehmem Geruch, Lackmus erst röthend, dann bleichend. Treibt die Kohlensäure

Digitized by Google

aus kohlensauren Alkalien aus, ist leicht entzündlich und zerlegt sich beim Kochen in Alkohol und Schwefelkohlenstoff. In der That kann sie auch als eine Verbindung von Alkohol und Schwefelkohlenstoff angesehen werden.

Man erhält diese Säure als Kalisalz durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff in feinen seideglänzenden Nadeln. Durch Zerlegung dieses Salzes mit verdünnter Schwefelsäure wird die freie Säure gewonnen. Die Bildung der Xanthogensäure erläutert nachstehendes Schema:

$$\frac{\left.\begin{matrix}H\\ C_2H_5'\end{matrix}\right\}O}{CS''\}S} = \left.\begin{matrix}H\\ C_2H_5'\\ CS''\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\ S\end{matrix}$$

Eigenschaften und Bildungsweisen der Homologen der Xanthogensäure: der *Amyl-* und *Cetyloxysulfocarbonsäure*, sind denen der Xanthogensäure analog.

Digitized by Google

Aromatische Verbindungen.

Allgemeines darüber.

Unter dieser Bezeichnung fasst man eine grosse Zahl organischer Verbindungen zusammen, die sich von den bis nun abgehandelten vorzugsweise durch das Verhältniss ihres Kohlen- und Wasserstoffgehaltes unterscheiden.

Es sind kohlenstoffreiche und wasserstoffarme Verbindungen.

Während bei den sogenannten Fettkörpern, worunter man gegenwärtig nicht nur die Fette selbst und die fetten Säuren, sondern auch die ein- und mehratomigen Alkohole und ihre Derivate begreift, der Wasserstoff gegenüber dem Kohlenstoff sehr hervortritt, diese Verbindungen daher sehr wasserstoffreiche sind, haben wir es bei den aromatischen Verbindungen mit sehr kohlenstoffreichen und relativ wasserstoffarmen zu thun. Nachfolgende Zusammenstellung von gesättigten Kohlenwasserstoffen der Methylreihe und der aromatischen Verbindungen erläutert das Gesagte.

Kohlenwasserstoffe:

Fette Verbindungen:	Aromatische Verbindungen:
$\mathrm{C}_6 \mathrm{H}_{14}$ = Hexylhydrür	$\mathrm{C}_6 \mathrm{H}_6$ = Benzol
$\mathrm{C}_7 \mathrm{H}_{16}$ = Heptylhydrür	$\mathrm{C}_7 \mathrm{H}_8$ = Toluol
$\mathrm{C}_{10} \mathrm{H}_{22}$ = Rutylhydrür	$\mathrm{C}_{10} \mathrm{H}_8$ = Naphtalin

Sie enthalten verdichtete Kohlenstoffkerne.

Betrachtet man die Kohlenwasserstoffe der aromatischen Gruppe, welche unzweideutig als gesättigte Moleküle erscheinen, in ihrer Zusammensetzung näher, so ergiebt sich, dass die Anzahl der Wasserstoffatome immer viel geringer ist als sie sein müsste, wenn die Kohlenstoffatome sich nur mit je einer Verwandtschaftseinheit binden würden. Es müssen daher in diesen Kohlenwasserstoffen verdichtete Kohlenstoffkerne angenommen werden, bei welchen die gegenseitige Verlöthung der Kohlenstoffatome eine innigere ist und mit mehr wie einer Verwandtschaftseinheit erfolgt.

In keiner aromatischen Verbindung sind weniger wie sechs Kohlenstoffatome enthalten. Erleiden aromatische Verbindungen Zersetzung, so

Digitized by Google

zeigen sich die Zersetzungsproducte selbst wieder zu den aromatischen Verbindungen zählend und enthalten mindestens sechs Atome Kohlenstoff, oder aromatische Verbindungen bilden wenigstens das Hauptproduct der Zersetzung.

So wie bei der grossen Classe der Fettkörper sind auch bei den aromatischen Verbindungen indifferente Kohlenwasserstoffe, Alkohole und alkoholähnliche Verbindungen mit ihren Derivaten, Aminbasen, ausgesprochene Säuren, Amide u. s. w., reichlich vertreten, und es lassen sich diese Verbindungen, ebenso wie die bis nun abgehandelten, auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe als ihre Radicale, oder auf Carbonyl enthaltende Säureradicale zurückführen. Allein Isomerien sind bei den aromatischen Verbindungen in grosser Zahl bereits nachgewiesen, aber in noch viel grösserer durch die Theorie angedeutet. Bei keiner anderen Classe organischer Verbindungen ist es daher so zwingend geboten, zur Deutung der Structur auf die Elemente selbst zurückzugehen, wie hier, wo die typische Ausdrucksweise und die Annahme von Radicalen sich völlig ungenügend erweist, ebensowohl zur Deutung der Isomerien, wie zur Classification.

Die Isomerien der aromatischen Verbindungen sind ausserordentlich zahlreich.

Die ziemlich willkürliche Bezeichnung „aromatische“ für diese Verbindungen rührt davon her, dass eine grosse Zahl derselben durch aromatische Gerüche ausgezeichnet ist und zur natürlichen Familie der sogenannten ätherischen (aromatischen) Oele zählt. Ihre Abstammung ist übrigens eine sehr mannigfache, doch ist hervorzuheben, dass viele darunter bei der trockenen Destillation der Harze und anderer stickstofffreier organischer Verbindungen, aber auch bei der trockenen Destillation des Holzes und der Steinkohlen gebildet werden. Doch begegnen wir auch solchen, die Producte des pflanzlichen und thierischen Lebensprocesses sind.

Theorie von Kekulé.

Alle aromatischen Verbindungen lassen sich sehr übersichtlich darstellen und ungezwungen deuten, wenn man mit Kekulé in ihnen einen gemeinschaftlichen verdichteten Kohlenstoffkern annimmt.

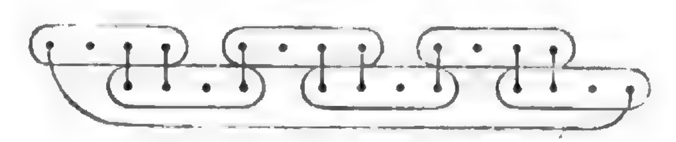
Dieser Kern ist im

Benzol: $\mathrm{C}_6\mathrm{H}_6$,

Sie leitet alle aromatischen Verbindungen vom Benzol $\mathrm{C}_6\mathrm{H}_6$ ab.

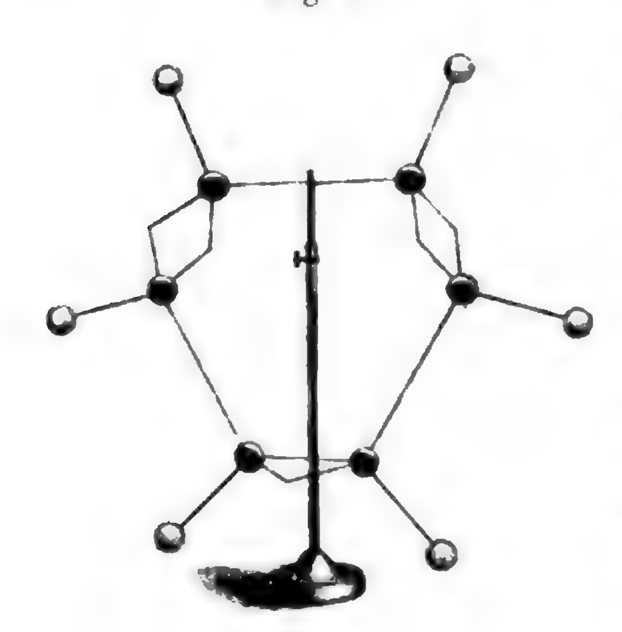
einem gesättigten Kohlenwasserstoff, enthalten. In diesem Kohlenwasserstoff sind von den 24 Verwandtschaftseinheiten der 6 Atome Kohlenstoff 18 zur gegenseitigen Bindung verbraucht und die übrigen 6 durch Wasserstoff gesättigt. Am wahrscheinlichsten ist nun die Annahme, dass an jedem Kohlenstoffatom sich ein Wasserstoffatom angelagert findet; unter dieser Voraussetzung kann man annehmen, dass die Bindung der 6 Kohlenstoffatome abwechselnd durch je eine und durch je zwei Verwandtschaftseinheiten erfolge, durch welche Annahme der Kohlenstoffkern des Benzols nachstehende Gestalt gewinnt:

Fig. 10.



Denkt man sich diese Anordnung als offene Kette, so bleiben noch 8 freie Verwandtschaftseinheiten übrig; nimmt man aber an, wie dies auch die Fig. 10 (a. v. S.) andeutet, dass je eine Verwandtschaftseinheit der Endkohlenstoffatome sich ebenfalls gegenseitig binden, so bekommt man die geschlossene Kette, gewissermaassen einen geschlossenen, symmetrischen Ring, wie ihn Fig. 11 (welche die durch ein sehr zweckmässiges Modell erläuterte Structur des Benzols wiedergiebt), sehr gut versinnlicht.

Fig. 11.



Sind nun die 6 freien Verwandtschaftseinheiten dieses Kohlenstoffkernes durch 6 Wasserstoffatome befriedigt, so hat man das Benzol. Vom Benzol leiten sich alle aromatischen Verbindungen auf einfache Weise dadurch ab, dass der Wasserstoff des Benzols durch andere Elemente oder Radicale ersetzt wird, gerade so, wie sich vom Sumpfgase: dem gesättigten Kohlenwasserstoff $\text{Ɵ}H_4$, eine grosse Anzahl von Verbindungen ableiten lässt.

Wir beginnen daher die nähere Betrachtung der aromatischen Verbindungen mit ihrem Ausgangspunkte, dem

Benzol: Ɵ_6H_6.

Syn. Benzin. Phenylhydrür.

Benzol. Bei gewöhnlicher Temperatur farbloses, dünnflüssiges Oel von 0,85 specif. Gewicht und angenehm gewürzhaftem Geruch, wird bei 0° C. fest, schmilzt wieder bei + 5° C. und siedet zwischen 80° und 81° C. Brennbar mit hellleuchtender russender Flamme, unlöslich in Wasser, dagegen löslich in Methyl- und Aethylalkohol, Aether und Aceton. Ist ein gutes Auflösungsmittel für flüchtige und fette Oele, Camphor, Kautschuk, Guttapercha. Auch Schwefel, Phosphor, Jod, Brom, sowie einige Alkaloïde werden von Benzol in mehr oder minder erheblicher Menge gelöst.

Das Benzol bildet sich bei der trockenen Destillation verschiedener Stoffe, — so der Steinkohlen, woher das Vorkommen geringer Mengen dampfförmigen Benzols im Leuchtgase herrührt —, der Chinasäure, der benzoësauren Salze, gewisser Fette und ätherischer Oele u. a. m. Das aus Steinkohlentheer dargestellte und in den Handel gebrachte Benzin ist noch sehr unrein.

Benzol erhält man ferner bei der Zersetzung zahlreicher aromatischer Verbindungen und wenn man Acetylengas durch schwach rothglühende Röhren streichen lässt:

Digitized by Google

$$3\,C_2H_2 \quad = \quad C_6H_6$$
3 Mol. Acetylen 1 Mol. Benzol

Es ist dies demnach ein Fall von Polymerisirung.

1) *Substitution des Wasserstoffs im Benzol durch einwerthige Elemente*: Cl, Br und J.

Chlor-, Brom- und Jod-Substitutionsderivate des Benzols.

Chlor-, Brom- und Jodderivate des Benzols.

Der Wasserstoff des Benzols kann Atom für Atom durch die Salzbildner Chlor, Brom und Jod vertreten werden. Die so erhaltenen Substitutionsproducte sind sämmtlich durch grosse Beständigkeit ausgezeichnet und es kann ihnen Chlor, Brom und Jod lange nicht so leicht entzogen werden, wie den entsprechenden Verbindungen der Alkoholradicale.

Behandelt man mit etwas Jod vermischtes Benzol nicht zu lange mit Chlorgas und rectificirt über Aetzkali, so erhält man

Monochlorbenzol: C_6H_5Cl, als eine stark lichtbrechende, farblose, bei 136° siedende Flüssigkeit.

Es sind ausserdem Dichlorbenzol: $C_6H_4Cl_2$, Trichlorbenzol: $C_6H_3Cl_3$, Tetrachlorbenzol: $C_6H_2Cl_4$, Pentachlorbenzol: C_6HCl_5, und Perchlorbenzol: C_6Cl_6, dargestellt.

Deutung der hier möglichen Isomerien.

Da bei der symmetrischen Structur des Benzols jedes Kohlenstoffatom und jedes Wasserstoffatom dem anderen durchaus gleichwerthig erscheint, so sind isomere Modificationen des Monochlorbenzols nicht denkbar; wenn eins von den 6 Atomen Wasserstoff durch Chlor vertreten wird, so ist es gleichgültig, an welcher Stelle dies geschieht. In der That kennt man auch nur ein Monochlorbenzol. Anders aber schon beim Dichlorbenzol. Wenn 2 Atome H des Benzols durch Chlor (oder Brom und Jod) substituirt werden, so können es zwei benachbarte Wasserstoffatome sein, oder es liegt ein Wasserstoffatom, oder es liegen zwei Wasserstoffatome dazwischen; es sind daher hier schon drei Isomerien möglich.

Dass durch die verschiedene gegenseitige Stellung der substituirten Wasserstoffatome wirklich Isomerien bedingt sind, bestätigt die Erfahrung.

Die Brom- und Jodsubstitutionsproducte des Benzols verhalten sich den Chlorderivaten durchaus ähnlich. Da alle diese Körper ausser ihrer theoretischen Bedeutung eine praktische vorläufig nicht beanspruchen können, so werden diese allgemeinen Betrachtungen genügen.

Digitized by Google

2) *Substitution des Wasserstoffs im Benzol durch zweiwerthige Elemente.*

Oxy- und Sulfoderivate des Benzols.

Oxy- und Sulfoderivate des Benzols.

Eine Substitution zweier Wasserstoffatome des Benzols durch ein zweiwerthiges Atom ist der Theorie nach, bei der Stellung der Kohlenstoffatome, nicht möglich. Wenn daher ein zweiwerthiges Sauerstoffatom sich für ein Wasserstoffatom an den Kern anlagert, so wird es nur mit einer seiner beiden Verwandtschaftseinheiten gebunden und bringt noch eine freie Valenz mit; führt es auf diese Weise noch ein Wasserstoffatom, d. h. die Hydroxylgruppe, ein, so erhält man sogenannte Oxybenzole, d. h. Benzol, in welchem ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Hydroxyl ΘH (Wasserrest) ersetzt sind.

Genauer gekannt sind von derartigen Derivaten:

1) Monoxybenzol. Phenol . . . . $C_6H_5\{\Theta H$

2) Bioxybenzol. Brenzkatechin . . $C_6H_4\begin{cases}\Theta H\\ \Theta H\end{cases}$

3) Trioxybenzol. Pyrogallussäure . $C_6H_3\begin{cases}\Theta H\\ \Theta H\\ \Theta H\end{cases}$

Monoxybenzol: $C_6H_5(\Theta H)$.

Syn. Phenol. Phenylalkohol. Carbolsäure.

Eigenschaften.

Das Phenol krystallisirt, wenn vollkommen wasserfrei, in farblosen glänzenden Nadeln, die bei 35° C. schmelzen und bei 185° C. sieden; bei der geringsten Spur von Wasser aber krystallisirt es nicht und stellt dann eine farblose ölige, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar. Es hat einen durchdringend unangenehmen, kreosotähnlichen, lange haftenden Geruch, schmeckt brennend und wirkt ätzend, die Haut macht es weiss und verändert sie. Es ist schwerer als Wasser, darin nur wenig löslich, in Alkohol, Aether und Essigsäure aber sehr leicht löslich. Für Pflanzen und für Thiere ist es ein heftiges Gift, wirkt aber fäulnisswidrig auf Fleisch und dergleichen thierische Stoffe, indem es sich mit den thierischen Substanzen chemisch zu verbinden, oder die Fäulnisskeime zu tödten scheint. Nach längerem Aufbewahren färbt es sich immer dunkler. Einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn färbt es dunkelblau und wird durch Eisenoxydsalze vorübergehend violettblau gefärbt.

Kalium und Natrium entwickeln daraus Wasserstoff, während sich Kalium- oder Natriumphenylat bildet. Ammoniak führt es unter gewissen Modalitäten der Einwirkung in Phenylamin über.

Digitized by Google

Vorkommen u. Bildungsweisen.

Das Phenol ist in kleiner Menge im Castoreum, so wie im Kuhharn und dem Harn anderer Thiere (wohl durch Zersetzung desselben entstanden) aufgefunden. In reichlicher Menge bildet es sich bei der trocknen Destillation der Steinkohlen und wird gegenwärtig im Grossen aus Steinkohlentheer dargestellt, unter dem Namen Kreosot in den Handel gebracht, was aber von dem aus Buchenholztheer dargestellten ächten Kreosot wesentlich verschieden ist.

Es bildet sich ferner bei der Behandlung von Phenylchlorür mit alkoholischer Kalilösung, bei der trocknen Destillation der Salicylsäure mit Baryt, des Benzoëharzes, des Harzes von *Xanthorrhaea hastilis*, der Chinasäure, gewisser benzoësaurer Salze und mehrerer anderer Stoffe.

Andere Bildungsweisen desselben werden wir später kennen lernen.

Es erscheint nach gewissen Reactionen als der Alkohol des Radicals Phenyl C_6H_5'.

So wie das Monochlorbenzol als das Chlorür des Radicals Θ_6H_5', welches Phenyl genannt wird, betrachtet werden kann, so erscheint das Monoxybenzol gewissermaassen als der Alkohol dieses Radicals $\left.\begin{matrix}\Theta_6H_5'\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, und wird auch als Phenylalkohol vielfach bezeichnet. Der Wasserstoff des Hydroxyls desselben verhält sich in der That jenem der eigentlichen Alkohole sehr ähnlich. Er wird schwierig durch Metalle vertreten und diese Verbindungen (mit Alkalimetallen), analog dem Kaliumäthylat u. s. w., sind sehr unbeständig. Leichter erfolgt seine Vertretung durch Säureradicale und Alkoholradicale und es entstehen so den Aethern und zusammengesetzten Aethern der Alkohole analoge Derivate. Worin aber das Monoxybenzol oder Phenol von den eigentlichen einatomigen Alkoholen sehr wesentlich abweicht, ist sein Verhalten bei der Oxydation. Es entspricht ihm weder ein Aldehyd noch eine Säure. Warum aus ihm durch Vertretung von 2 Atomen H durch 1 Atom Θ keine Säure entstehen kann, haben wir bereits angedeutet. Es liegt in der Structur des Benzolkernes, die eine Vertretung zweier H-Atome durch ein Θ-Atom unmöglich erscheinen lässt.

Kann in Benzol zurückverwandelt werden.

Dem Phenol kann der Sauerstoff leicht wieder entzogen werden und zwar durch Zinkstaub (metallisches Zink in feiner Vertheilung), wodurch es in Benzol übergeht:

$$\underset{\text{Phenol}}{\Theta_6H_5\Theta H} - \Theta = \underset{\text{Benzol}}{\Theta_6H_6}$$

Phenolderivate.

Der Wasserstoff des Hydroxyls des Phenols kann durch Kalium, durch Natrium, durch das Radical der Essigsäure, Phosphorsäure u. s. w., sowie durch Alkoholradicale, z. B. Methyl, vertreten werden und man erhält auf diese Weise Phenolkalium und Phenolnatrium, essigsaures Phenol, phosphorsaures Phenol, Phenolphosphorsäuren, Phenolmethyläther u. s. w. Wir erwähnen von diesen Verbindungen näher nachstehende:

Digitized by Google

Phenolkalium: $\mathrm{C_6H_5(OK)}$,

Phenolkalium.

erhält man durch Eintragen von Kalium in gelinde erwärmtes Phenol. Das Kalium löst sich unter Wasserstoffentwickelung und beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei.

Farblose, zerfliessliche, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln.

Phenylmethyläther. Anisol: $\mathrm{C_6H_5(OCH_3)}$,

Anisol.

bildet sich bei der Destillation von Anissäure und Methylsalicylsäure mit Baryt, auf synthetischem Wege aber beim Erhitzen von Phenolkalium mit Methyljodür im zugeschmolzenen Rohre, oder bei der Destillation von Phenolkalium mit methylschwefelsaurem Kali:

$$1)\ \mathrm{C_6H_5(OK) + CH_3J = KJ + C_6H_5(OCH_3)}$$
$$2)\ \mathrm{C_6H_5(OK) + CH_3KSO_4 = K_2SO_4 + C_6H_5(OCH_3)}$$

Farblose angenehm ätherartig riechende Flüssigkeit von 0,991 specif. Gewicht bei 152° C. siedend. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Mit Jodwasserstoff auf 130° erhitzt, liefert es Phenol und Jodmethyl:

$$\mathrm{C_6H_5(OCH_3) + HJ = C_6H_5(OH) + CH_3J.}$$

Bildungs- und Spaltungsweisen lassen über seine Constitution keinen Zweifel.

Chlor-, Brom- und Jodderivate des Phenols.

So wie im Benzol selbst können auch im Monoxybenzol oder Phenol die Wasserstoffatome des Kernes Atom für Atom durch Chlor, Brom und Jod ersetzt werden und man erhält so Chlorphenol, Dichlorphenol, Trichlorphenol, Tetrachlorphenol, Pentachlorphenol und die analogen Brom- und Jodsubstitutionsderivate.

Bioxybenzol: $\mathrm{C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.}$.

Syn. Brenzkatechin. Oxyphensäure.

Bioxybenzol. Brenzkatechin.

Die Bildungsweisen dieser Verbindung sind sehr mannigfache. Es findet sich in den Producten der trockenen Destillation des Holzes (Holzessig), des Gummi Catechu und Kino, der Moringerbsäure, es bildet sich durch Spaltung der Protocatechusäure und der Oxysalicylsäure und verwandter Substanzen etc. Man erhält endlich durch Behandlung von Jodphenol mit schmelzendem Aetzkali ebenfalls Bioxybenzol:

$$\underset{\text{Jodphenol}}{\mathrm{C_6H_4J(OH)}} + \mathrm{KHO = KJ} + \underset{\text{Bioxybenzol}}{\mathrm{C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.}}$$

Digitized by Google

Das Bioxybenzol oder Brenzkatechin bildet farblose rhombische Krystalle, die bei 111°C. schmelzen und bei höherer Temperatur sublimiren. Es hat einen schwachen aber angenehmen Geruch, ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, seine Lösungen reduciren Gold- und Silbersalze und scheiden aus alkalischen Kupferoxydlösungen Kupferoxydul ab. Alkalische Lösungen desselben färben sich an der Luft unter Sauerstoffabsorption dunkel. Eisenoxydulsalze fällt es olivengrün. Mit Bleizucker liefert es einen weissen, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag von Brenzkatechinblei: $\text{Є}_6H_4(O_2Pb'')$. Eigenschaften

Von den Derivaten des Brenzkatechins erwähnen wir den sauren Methyläther desselben:

Guajacol:
(Oxyphensäure-Monomethyläther) $\text{Є}_6H_4\begin{cases}\text{ΘЄ}H_3\\ \text{Θ}H\end{cases}$.

Dieser Körper ist ein Bestandtheil des ächten Buchenholztheerkreosots und stellt ein stark lichtbrechendes, farbloses, aber an der Luft nachdunkelndes Liquidum von sehr mild aromatischem Geruch dar (an Perubalsam erinnernd). Sein specif. Gewicht ist 1,12; es siedet bei etwa 200°, ist wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Mit Kali liefert es zwei schön krystallisirende Verbindungen: $\text{Є}_7H_7K\text{Θ}_2 + 2H_2\text{Θ}$ und $\text{Є}_7H_7K\text{Θ}_2, \text{Є}_7H_8\text{Θ}_2 + H_2\text{Θ}$. Guajacol.

Die alkoholische Lösung des Guajacols wird durch Eisenchlorid grasgrün gefärbt. Silbersalze werden durch Guajacol rasch reducirt. Behandelt man es mit Jod und Phosphor, so zerfällt es in Brenzkatechin und Jodmethyl:

$$\underset{\text{Guajacol}}{\text{Є}_7H_8\text{Θ}_2} + HJ = \underset{\text{Jodmethyl}}{\text{Є}H_3J} + \underset{\text{Brenzkatechin}}{\text{Є}_6H_6\text{Θ}_2}$$

Bei der Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure liefert es Tetrachlorguajacon: $\text{Є}_7H_2Cl_4\text{Θ}_2$.

Das Guajacol ist wie oben erwähnt ein Bestandtheil des ächten Buchenholztheerkreosots, aber auch ein Bestandtheil des durch trockne Destillation von Guajakharz gewonnenen Oeles. Man erhält es auf synthetischem Wege durch Erhitzen von Brenzkatechin, Kali und methylschwefelsaurem Kali im zugeschmolzenen Rohre auf 160 bis 170°:

$$\text{Є}_6H_6\text{Θ}_2 + KH\text{Θ} + \text{Є}H_3KS\text{Θ}_4 = \text{Є}_7H_8\text{Θ}_2 + K_2S\text{Θ}_4 + H_2\text{Θ}.$$

Diese Bildungsweise, sowie seine Spaltung in Brenzkatechin und Methyl, lassen über die Structur des Guajacols keinen Zweifel.

Isomere des Brenzkatechins.

Aus dem bei Gelegenheit der gechlorten Benzole über Isomerien Gesagten ergiebt sich als weitere Folge, dass, sowie nur ein Monochlorbenzol denkbar ist, auch nur ein Monoxybenzol existiren kann. So wie aber schon beim Dichlorbenzol drei Isomerien durch die verschiedene Isomere des Brenzkatechins.

Digitized by Google

Stellung der Chloratome möglich sind, so sagt auch die Theorie **drei** mögliche Isomerien des Bioxybenzols voraus und die Erfahrung entspricht der Vorhersage.

Ausser dem Brenzkatechin kennt man noch **zwei** Verbindungen von der Formel $\Theta_6 H_6 \Theta_2$, die ihrem ganzen Verhalten nach ebenfalls als Bioxybenzole zu betrachten sind, nämlich **Hydrochinon** und **Resorcin**.

Hydrochinon: $\Theta_6 H_4 \begin{cases} \Theta H \\ \Theta H \end{cases}$.

Hydrochinon. Diese Verbindung ist ein Product der trockenen Destillation der Chinasäure, in verschiedenen Pflanzen der Familie der Ericineen enthalten und bildet sich aus Chinon und anderen aromatischen Substanzen auf mehrfache Weise.

Es stellt farblose, glänzende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen dar, welche bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren. In Wasser, Weingeist und Aether sind die Krystalle leicht löslich. Durch Oxydationsmittel geht es sehr leicht in

Chinon. **Chinon**: $\Theta_6 H_4 \Theta_2$, eine wasserstoffärmere Verbindung, über, welche goldgelbe, glänzende, durchdringend riechende Nadeln darstellt, die bei 116° schmelzen und leicht sublimiren. Wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether. Wasserstoff *in statu nascendi* verwandelt es in Hydrochinon: $\Theta_6 H_4 \Theta_2 + 2 H = \Theta_6 H_6 \Theta_2$.

Bei der Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure liefert das Chinon **Mono-, Bi-, Tri- und Tetrachlorchinon**, von welchen letzteres auch **Chloranil** genannt wird. Alle diese Substitutionsderivate sind gelbe, leicht sublimirbare Krystalle und gehen bei der Behandlung mit Wasserstoff *in statu nascendi* in **gechlorte Hydrochinone** über.

Wenn bei der Oxydation des Hydrochinons nur die Hälfte desselben in Chinon übergeführt wird, so vereinigen sich Chinon und Hydrochinon zu dem sogenannten

Chinhydron. **Grünen Hydrochinon** oder **Chinhydron**, grüne glänzende Krystalle mit metallischem Reflex, welche durch Kochen mit Wasser in Chinon und Hydrochinon zerfallen.

Resorcin: $\Theta_6 H_4 \begin{cases} \Theta H \\ \Theta H \end{cases}$,

Resorcin. ein Zersetzungsproduct verschiedener Harze durch kaustisches Kali (*Galbanum*, *Gummi ammoniacum*, *Asa foetida*), krystallisirt in Tafeln oder Säulen des triklinometrischen Systems, die bei 99° schmelzen und bald darauf sublimiren. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösungen färben sich mit Eisenchlorid schwärzlich violett, mit Chlorkalk ebenfalls violett.

Die Isomerie des Brenzkatechins, Hydrochinons und Resorcins kann nur in der relativen Stellung der beiden Hydroxyle gesucht werden und

Digitized by Google

es ist in hohem Grade interessant, dass, so wie es drei isomere Bioxybenzole giebt, auch drei isomere Monojodphenole bekannt sind, von welchen eines, Orthojodphenol, bei der Behandlung mit schmelzendem Kali Hydrochinon, das zweite, Parajodphenol, bei gleicher Behandlung Resorcin, das dritte endlich, Methajodphenol, Brenzkatechin liefert.

$$\text{Trioxybenzol: } \Theta_6 H_3 \begin{cases} \Theta H \\ \Theta H \\ \Theta H \end{cases}.$$

Syn. Pyrogallussäure. Pyrogallin.

Diese Verbindung ist ein Product der trockenen Destillation der Gallussäure, welche dabei unter Abspaltung von Kohlensäure in Pyrogallussäure übergeht: Pyrogallussäure.

$$\underset{\text{Gallussäure}}{\Theta_7 H_6 \Theta_5} = \underset{\text{Pyrogallussäure}}{\Theta_6 H_6 \Theta_3} + \Theta \Theta_2$$

Der Name Pyrogallussäure ist wenig geeignet, da sie keine Salze bildet. Wie obige Formel zeigt, enthält sie auch nicht die Carboxylgruppe. Eigenschaften.

Die Pyrogallussäure sublimirt in perlmutterglänzenden Krystallblättchen, schmeckt bitter und röthet Lackmus nicht. Bei 115°C. schmilzt sie und sublimirt bei ungefähr 210°C. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Mit Alkalien zusammengebracht, absorbirt sie Sauerstoff aus der Luft mit grösster Begierde, wobei die Lösung allmählich eine braune, beinahe schwarze Färbung annimmt. Wegen dieses beträchtlichen Absorptionsvermögens alkalischer Lösungen von Pyrogallussäure für freies Sauerstoffgas bedient man sich solcher Lösungen zur Absorption des Sauerstoffs bei Gasanalysen, namentlich bei der Analyse der atmosphärischen Luft. So wie die Gallussäure, reducirt auch die Pyrogallussäure Gold- und Silbersalze und findet daher in der Photographie Anwendung.

Mit Eisenoxydulsalzen giebt sie eine schwarzbraune Färbung.

Wenn man ihren Dampf über erhitzten Zinkstaub leitet, so wird sie zu Benzol reducirt:

$$\Theta_6 H_3 \begin{cases} \Theta H \\ \Theta H \\ \Theta H \end{cases} - 3\,\Theta = \Theta_6 H_6$$

Dies, sowie ihre Bildung aus Bijodsalicylsäure (die selbst aus Phenol erhalten werden kann) lassen über ihre Stellung unter den aromatischen Verbindungen keinen Zweifel.

Behandelt man nämlich Bijodsalicylsäure mit heisser Kalilauge, so geht sie unter Elimination des Jods und Eintritt von 2 (ΘH) in Gallussäure über, diese aber liefert bei der trockenen Destillation unter Abspaltung von Kohlensäure Pyrogallussäure, d. h. Trioxybenzol:

Digitized by Google

$$C_6H_2J_2\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + 2\,H_2O = C_6H_2\begin{cases}(OH)_3\\COOH\end{cases} + 2\,HJ$$

Bijodsalicylsäure — Gallussäure

$$C_6H_2\begin{cases}(OH)_3\\COOH\end{cases} = C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} + CO_2$$

Gallussäure — Pyrogallussäure

Der Pyrogallussäure isomer ist das

Phloroglucin.

Phloroglucin: $C_6H_6O_3$, welches man bei der Behandlung von gewissen Glucosiden und Harzen mit schmelzendem Kalihydrat neben gleichzeitig gebildeten Säuren erhält. So spaltet sich Phloretin in Phloroglucin und Phloretinsäure:

$$C_{15}H_{14}O_5 + H_2O = C_9H_{10}O_3 + C_6H_6O_3$$

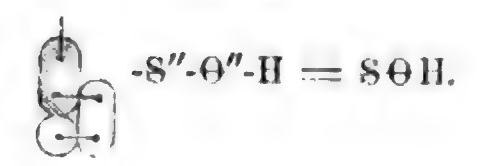
Phloretin — Phloretinsäure — Phloroglucin

Grosse farblose Prismen, bei 100° 2 Mol. Krystallwasser verlierend, bei höherer Temperatur schmelzend und dann sublimirend. In Wasser, Weingeist und Aether ist es leicht löslich. Seine Lösungen werden durch Eisenchlorid violettröthlich gefärbt, alkalische Kupferoxydlösungen werden zu Kupferoxydul reducirt. Mit Acetylchlorür behandelt, liefert es Triacetylphloroglucin: $C_6H_3(C_2H_3O)_3O_3$. Eine Beziehung zum Benzol, oder seinen Oxyderivaten ist übrigens für das Phloroglucin mit Bestimmtheit noch nicht nachgewiesen.

Sulfoderivate des Benzols und Phenols.

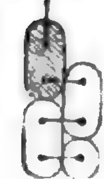
Wenn sich an den Benzolkern an die Stelle eines Atomes Wasserstoff ein zweiwerthiges Schwefelatom anlagert, so wird es nur mit einer seiner beiden Verwandtschaftseinheiten an den Kern gebunden und bringt daher noch eine freie Verwandtschaftseinheit mit. Auf diese Weise kann man in das Benzol SH, d. h. einen Rest von Schwefelwasserstoff einführen und man erhält so Monothiobenzol: C_6H_5SH, welches als Phenol betrachtet werden kann, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel substituirt ist; demnach eine Verbindung, welche sich den Mercaptanen analog verhalten muss. Ein zweiwerthiges Schwefelatom kann aber auch Sauerstoff in die Verbindung einführen, wobei folgende graphisch dargestellte Fälle möglich sind.

1. Das Schwefelatom führt ein Sauerstoff- und ein Wasserstoffatom ein:



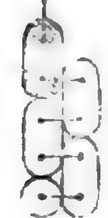
$$-S''-O''-H = SOH.$$

2. Das Schwefelatom führt zwei Sauerstoffatome und ein Wasserstoffatom ein:



-S''-O''-Θ''-H = $S\Theta_2H$, Rest der schwefligen Säure.

3. Das Schwefelatom führt drei Sauerstoffatome und ein Wasserstoffatom ein:



-S''-Θ''-Θ''-Θ''-H = $S\Theta_3H$, Rest der Schwefelsäure.

4. Ein Schwefelatom führt zwei Sauerstoffatome aber kein Wasserstoffatom ein, sondern die freie Verwandtschaftseinheit des zweiten Sauerstoffatoms verankert einen zweiten Benzolkern mit dem ersten:

-S'-Θ''-Θ''- = $S\Theta_2$, Radical der Schwefelsäure.

Wir heben aus diesen Sulfoderivaten nachstehende heraus:

Monothiobenzol: $\Theta_6H_5(SH)$.
(Phenylmercaptan)

Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von widerlichem Geruch, von 1,078 specif. Gewicht und 165° Siedepunkt. Brennbar, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Monothiobenzol.

Mit Metallen und Metalloxyden setzt es sich, analog den übrigen Mercaptanen, in Mercaptide und Wasser um.

Auf die einfachste Weise erhält man diese Verbindung durch Einwirkung von Phosphorsulfid auf Phenol.

Benzolsulfid: $\left.\begin{matrix}\Theta_6H_5\\ \mid\\ S\\ \mid\\ \Theta_6H_5\end{matrix}\right\}$.

Farblose Flüssigkeit von lauchartigem Geruch, bei 292° siedend, von 1,12 specif. Gewicht. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Entsteht neben Phenylmercaptan bei der Einwirkung von Phosphorsulfid auf Phenol. Behandelt man es mit Salpetersäure, so verwandelt es sich in Benzolsulfid.

Digitized by Google

Sulfobenzid: $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\SO_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\}$.

Sulfobenzid. Farblose, rhombische, wohl ausgebildete Krystalle, bei 128° schmelzend, bei höherer Temperatur sublimirend. Unlöslich in Wasser, löslich in heissem Alkohol und in Aether.

Dieses Benzolderivat bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid und von rauchender Schwefelsäure auf Benzol.

Von den Sulfonsäuren des Benzols und Phenols sind dargestellt:

Sulfonsäuren des Benzols und Phenols.

Benzolschweflige Säure	$C_6H_5\{SO_2H$
Benzolmonosulfonsäure	$C_6H_5\{SO_3H$
Benzoldisulfonsäure	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}SO_3H\\SO_3H\end{matrix}\right.$
Phenolmonosulfonsäure	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\SO_3H\end{matrix}\right.$
Phenoldisulfonsäure	$C_6H_3\left\{\begin{matrix}OH\\SO_3H\\SO_3H\end{matrix}\right.$

Die Sulfonsäuren des Benzols und Phenols sind starke, sehr beständige, zum Theil krystallisirbare Säuren, welche einbasisch sind, wenn sie den Rest der Schwefelsäure einmal enthalten, zweibasisch dagegen, wenn zwei Schwefelsäurereste vorhanden sind. Die benzolschweflige Säure ist der Natur der Sache gemäss ebenfalls einbasisch. Die Salze dieser Säuren sind grösstentheils krystallisirbar.

3) *Substitution des Wasserstoffs im Benzol und Phenol durch dreiwerthige Elemente.*

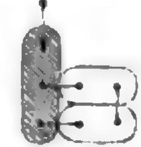
Nitro- und Amidoderivate des Benzols und Phenols.

Wenn sich ein dreiwerthiges Stickstoffatom an den Benzolkern anlagert, so führt dasselbe zwei freie Verwandtschaftseinheiten mit ein; je nachdem nun diese durch Sauerstoff, oder durch Wasserstoff befriedigt werden, resultiren die Nitro- oder die Amidoderivate des Benzols, oder des Phenols.

Wir heben aus zahlreichen Verbindungen dieser Art nur diejenigen heraus, die praktisches Interesse darbieten.

Nitrobenzol: $C_6H_5\{NO_2$.

Nitrobenzol. Indem der Stickstoff an den Benzolkern nur mittelst einer Verwandtschaftseinheit gebunden wird, bleiben noch zwei Verwandtschaftseinheiten übrig, die aber schon durch ein Sauerstoffatom bei gewöhnlicher Bindungsweise gebunden werden müssten. Man kann daher die Bindung des Stickstoffs und

Sauerstoffs in der Atomgruppe $N\Theta_2$ (Nitroyl), in nachstehender graphisch dargestellter Weise annehmen: , wobei das schraffirte Atom den Stickstoff, die nicht schraffirten Atome den Sauerstoff bedeuten.

Man erhält das Nitrobenzol durch Behandlung von Benzol mit rauchender Salpetersäure und Vermischen mit Wasser, wobei das Nitrobenzol sich ölförmig ausscheidet.

Gelbliche ölige Flüssigkeit von 1,2 specif. Gewicht, bei + 3° C. krystallinisch erstarrend, und bei 213° C. siedend. Der Geruch dieses Körpers ist sehr ähnlich dem des Bittermandelöls. Das Nitrobenzol schmeckt süss, ist in Wasser unlöslich, löslich dagegen in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit Salpetersäure wird es in Dinitrobenzol übergeführt. Eigenschaften.

Durch Reductionsmittel, wie Schwefelammonium, Salzsäure und Zink, Essigsäure und Eisenfeile, geht es in Anilin über.

Mehr oder weniger reines Nitrobenzol wird gegenwärtig in den Parfümerien vielfach statt des Bittermandelöls angewendet und zu diesem Behufe aus Benzol gewonnen, wie man selbes aus Steinkohlentheer erhält. Dieser Parfüm wird unter dem Namen künstliches Bittermandelöl, oder *Essence de Mirbane* in den Handel gebracht. Darstellung.

Dinitrobenzol: $\Theta_6 H_4 \begin{cases} N\Theta_2 \\ N\Theta_2 \end{cases}$,

entsteht bei längerer Einwirkung eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Benzol in der Wärme und bildet lange, farblose, bei 86° schmelzende Nadeln. Durch Reductionsmittel geht es in Nitroamidobenzol (Nitranilin) und in Diamidobenzol über (s. u). Dinitrobenzol.

Trinitromonoxybenzol. Trinitrophenol.

(Trinitrophenylsäure. Pikrinsäure): $\Theta_6 H_2 \begin{cases} N\Theta_2 \\ N\Theta_2 \\ N\Theta_2 \\ \Theta H \end{cases}$.

Diese in praktischer Beziehung wichtige Verbindung bildet sich bei längerer Behandlung des Phenols mit Salpetersäure, wobei dasselbe zuerst in Nitro- und Dinitro- und schliesslich in Trinitrophenol übergeführt wird. Sie entsteht aber auch als ein sehr gewöhnliches Oxydationsproduct vieler anderer organischer Stoffe durch Behandlung derselben mit Salpetersäure, so des Salicins, der Salicylsäure, des Indigos, der Seide, vieler Harze, z. B.: Aloë, Benzoëharz, Perubalsam, Harz von *Xanthorrhoea hastilis* u. a. m. Trinitrophenol (Pikrinsäure)

Sie stellt hellgelbe, glänzende Blättchen dar, die beim Erwärmen schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren.

Digitized by Google

In kaltem Wasser ist sie ziemlich schwer löslich, leichter in kochendem; in Alkohol und Aether löst sie sich leicht auf, ebenso auch in Benzol, mit welchem sie sich zu einer wenig beständigen Verbindung vereinigt. Die Lösungen sind gelb, schmecken intensiv bitter, herbe und röthen Lackmus. Bei raschem Erhitzen verpufft die Pikrinsäure. In heisser Schwefelsäure ist sie ohne Zersetzung löslich.

färbt thierische Gewebe, wie Seide und Wolle, gelb, pflanzliche Fasern aber nicht, kann daher als Mittel, um thierische von pflanzlichen Geweben zu unterscheiden, dienen und wird in der Färberei angewendet, giebt mit Indigo eine grüne Farbe; ist sehr giftig.

Die Pikrinsäure färbt thierische Stoffe, wie Seide und Wolle, gelb, und man hat sie aus diesem Grunde in der Färberei zum Färben von Seide und Thierwolle angewendet. Baumwolle und Leinenfaser nehmen die Farbe nicht an. Dieses Verhalten kann zur Unterscheidung von thierischen und pflanzlichen Geweben Anwendung finden. Eine Lösung von pikrinsauren löslichen Salzen mit Indigo versetzt, giebt eine schön grüne Farbe, die ebenfalls in der Technik angewandt wird (hauptsächlich zum Färben künstlicher Blumen).

Für Thiere ist die Pikrinsäure ein heftiges Gift und tödtet in einer Gabe von 1 bis 10 Gran, Kaninchen schnell unter Convulsionen. In kleinen Gaben wurde sie als Heilmittel gegen Wechselfieber angewendet. Da sie übrigens giftig ist, so ist der Vorschlag, sie ihres bitteren Geschmackes wegen dem Biere statt des Hopfens zuzusetzen, in sanitätspolizeilicher Hinsicht unzulässig.

Pikrinsaure Salze.

Pikrinsaure Salze. Sie sind alle schön gefärbt, roth oder gelb, meistens krystallisirbar, stark glänzende Krystalle bildend. In Wasser sind sie grossentheils löslich, die Lösungen sind gelb, oder röthlich und werden durch Zusatz von Indigo schön grün. Beim Erhitzen verpuffen sie zum Theil sehr heftig, einige auch schon durch Stoss oder Schlag. Das pikrinsaure Ammonium krystallisirt in glänzenden Säulen oder Schuppen von gelbröthlicher Farbe, die im Sonnenlichte schön irisiren, das pikrinsaure Kalium in glänzenden, gelben, vierseitigen Nadeln, die beim Erwärmen eine morgenrothe Farbe annehmen und beim Erhitzen, oder unter dem Schlage des Hammers verpuffen.

Durch Schwefelammonium und andere Reductionsmittel wird die Pikrinsäure in Pikraminsäure verwandelt: $C_6H_5N_3O_5$. Durch Jodphosphor geht sie in das Jodür einer Triaminbase, des Pikrammoniums, über.

Wenn man Nitrobenzol mit Reductionsmitteln, wie Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Zink und Salzsäure, Eisenfeile und Essigsäure, d. h. mit Wasserstoff *in statu nascendi* behandelt, so tritt der Sauerstoff des Nitroyls als Wasser aus, zwei Atome Wasserstoff an den Stickstoff, und man erhält

Amidobenzol. Anilin: $C_6H_5\{NH_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_6H_5'\\H\\H\end{matrix}\right\}N$
(Phenylamin)

nach der Formelgleichung:

$$\underset{\text{Nitrobenzol}}{C_6H_5NO_2} + 6H = 2H_2O + \underset{\text{Anilin}}{C_6H_7N}$$

Anilin.

Diese in neuerer Zeit für die Industrie höchst wichtig gewordene Verbindung stellt eine farblose, aber bald nachdunkelnde Flüssigkeit von

Digitized by Google

schwach aromatischem Geruch dar, die an der Luft allmählich verharzt. Sie schmeckt brennend, siedet bei 182° C. und ist etwas schwerer wie Wasser (specif. Gewicht 1,028). In Wasser ist das Anilin wenig löslich, leicht aber in Weingeist und Aether; seine Lösungen reagiren schwach alkalisch. Die kleinste Menge Anilin bewirkt in einer Auflösung von Chlorkalk eine schöne purpurviolette Färbung, die aber bald in ein schmutziges Violett übergeht. Chromsaures Kali und Schwefelsäure rufen eine prachtvoll blaue, salpetersaure Salze und Schwefelsäure eine prachtvoll rothe, Quecksilberchlorid eine schön rothe Färbung hervor, wie denn das Anilin bei der Einwirkung sehr verschiedener Agentien in gewöhnliche prachtvoll gefärbte, rothe, violette, blaue, gelbe, schwarze Farbstoffe übergeht.

liefert prachtvolle Farbstoffe.

Dieser Eigenschaft verdankt das Anilin seine Bedeutung für die Industrie, welche daraus Farben darstellt (Anilinfarben), deren Schönheit und Lüstre unübertroffen ist.

Das Anilin verhält sich wie eine organische Base und kann seiner Zusammensetzung nach auch als die Amidbase des Radicals $\Theta_6 H_5$, Phenyl betrachtet und als Phenylamin bezeichnet werden. Mit Säuren vereinigt es sich zu wohlcharakterisirten, leicht krystallisirbaren, in Wasser und Alkohol löslichen Salzen, auch fällt es mehrere Metalloxyde aus ihren Lösungen.

Das chlorwasserstoffsaure Anilin in feinen sublimirbaren Nadeln krystallisirend, giebt mit Platinchlorid eine gelbe Doppelverbindung von Anilin-Platinchlorid.

Auch mit Quecksilberchlorid vereinigt sich das Anilin zu einer leicht krystallisirbaren Doppelverbindung.

Das Anilin bildet sich auf sehr mannigfache Weise. Man erhält es bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phenol im zugeschmolzenen Rohre, bei der trockenen Destillation des Indigos und bei der Destillation dieses Stoffes und des Isatins mit Kalilauge. Auch bei der trocknen Destillation der Steinkohlen bildet sich Anilin, woraus sich sein Vorkommen im Steinkohlentheer erklärt.

Bildung des Anilins.

Zur fabrikmässigen Darstellung des Anilins benutzt man das Nitrobenzol als Ausgangspunkt. Man stellt dieses aus dem Benzol des Steinkohlentheeröls dar und behandelt es mit Eisenfeile und concentrirter Essigsäure, oder anderen reducirenden Agentien (vgl. v. S.).

Darstellung.

Anilinfarbstoffe. Aus dem Anilin werden gegenwärtig Farbstoffe im Grossen dargestellt, unter welchen die bekanntesten das Anilinroth, das Anilinviolett, das Anilinblau und das Anilingelb sind.

Anilinfarbstoffe.

Anilinroth (Fuchsin, Azaleïn). Man erhält diesen Farbstoff bei dem Erhitzen von Anilin mit Quecksilberchlorid, Zinnchlorid, oder Arsensäure auf 180° C. Es bildet sich eine purpurrothe Masse, die an Wasser den Farbstoff abgiebt. Die wässerige Lösung wird mit Kochsalz versetzt, wobei sich der Farbstoff niederschlägt. Durch Auflösen in Weingeist und Abdampfen wird er krystallisirt erhalten. So dargestellt, erscheint er in grünen, metallisch glänzenden Kryställchen, die sich in Wasser und Weingeist mit prachtvoll rother

Anilinroth.

Digitized by Google

Farbe lösen. Der Farbstoff ist nach den darüber angestellten Untersuchungen ein Salz (gewöhnlich essigsaures oder salzsaures) einer organischen Base: des

Rosanilin. Rosanilins, dessen Zusammensetzung durch die empirische Formel $C_{20}H_{19}N_3 + H_2O$ ausgedrückt wird.

Das Rosanilin selbst wird durch Uebersättigen der kochenden Lösung des Anilinroths mit Ammoniak, beim Erkalten in farblosen, nadelförmigen Krystallen erhalten. An der Luft röthen sich dieselben und zersetzen sich beim Erhitzen über 100° C. In Wasser und Aether sind sie wenig löslich, wohl aber in Alkohol. Das Rosanilin ist eine dreisäurige Base, d. h. es kann sich mit 1, 2 und 3 Mol. Säure zu Salzen vereinigen, von welchen die mit 1 und 3 Mol. Säure die am leichtesten darstellbaren sind. Die Salze mit 1 Mol. Säure sind sehr beständig und haben eine grüne Farbe mit metallischem Schimmer; ihre Lösungen sind purpurroth. Die mit 3 Mol. Säure sind gelblich braun und werden schon durch Wasser in einsäurige Salze und freie Säure zerlegt.

Behandelt man das Rosanilin mit Wasserstoff *in statu nascendi*, so nimmt

Leucanilin. es 2 At. H auf und verwandelt sich in Leucanilin: $C_{20}H_{21}N_3$, eine Base, welche ungefärbte Salze bildet.

Im Rosanilin lassen sich 3 At. Wasserstoff leicht durch Alkoholradicale ersetzen. Die Salze dieser Basen zeigen eine prachtvolle blauviolette Farbe und werden zum Färben verwendet. Das vorzüglich zur Anwendung kom-

Hofmann's Violett. mende Triäthylrosanilin: $C_{20}H_{16}(C_2H_5)_3N_3$, führt auch den Namen Hofmann's Violett.

Anilinviolett. Anilinviolett. Dieser Farbstoff bildet sich vorzugsweise bei der Behandlung von Anilin mit Kaliumdichromat und concentrirter Schwefelsäure und anderen Oxydationsmitteln, sowie beim Kochen von schwefelsaurem Anilin mit Kupferchlorid. Aus der erhaltenen Masse wird der Farbstoff: Mauve, Anilinpurpur, durch Weingeist ausgezogen. Derselbe enthält eine Base:

Mauveïn. das Mauveïn, von der Formel: $C_{27}H_{24}N_4$.

Anilinblau. Anilinblau. Bildet sich beim Erhitzen des Anilinroths mit Anilin auf 150 bis 160°. Der Farbstoff ist in Weingeist löslich. Alkalien zerstören seine, wie die der übrigen Anilinfarben Färbung; Säuren stellen sie wieder her. Man kann das Anilinblau als Rosanilin betrachten, in welchem 3 At. Wasserstoff durch Phenyl ersetzt sind.

$$\underset{\text{Rosanilin}}{C_{20}H_{19}N_3} + \underset{\text{3 Mol. Anilin}}{3\,(C_6H_5NH_2)} = \underset{\text{Anilinblau}}{C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3} + 3\,NH_3$$

Anilingelb. Anilingelb entsteht neben dem Anilinroth als harzartige, schwach basische Substanz, aus der man durch successive Behandlung mit Lösungsmitteln den Farbstoff isolirt. Der gereinigte Farbstoff, Chrysanilin, ist eine schwache Base von der Formel $C_{20}H_{17}N_3$. Das Chrysanilin ist amorph, rein gelb, unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether. Es bildet mit 1 und 2 Mol. Säure Salze, die zum Theil krystallisirbar sind. Das Anilingelb färbt Seide und Wolle prachtvoll goldgelb.

Vom Anilin leiten sich eine grosse Anzahl von Imid- und Nitrilbasen ab, welche man erhält, wenn man die Jodüre der Alkoholradicale auf Anilin einwirken lässt. Derartige Verbindungen sind:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5'\\CH_3'\\H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}C_6H_5'\\C_2H_5'\\H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}C_6H_5'\\C_5H_{11}'\\H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}C_6H_5'\\C_{16}H_{33}'\\H\end{matrix}\right\}N$$

Methylphenylamin (Methylanilin) — Aethylphenylamin (Aethylanilin) — Amylphenylamin (Amylanilin) — Cetylphenylamin

Digitized by Google

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5{}' \\ CH_3{}' \\ C_2H_5{}'\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}C_6H_5{}' \\ C_2H_5{}' \\ C_2H_5{}'\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}C_6H_5{}' \\ C_5H_{11}{}' \\ C_2H_5{}'\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}C_6H_5{}' \\ C_5H_{11}{}' \\ C_5H_{11}{}'\end{matrix}\right\}N$$

Methyläthylanilin Diäthylanilin Aethylamylanilin Diamylanilin

u. s. w.

Unter der Einwirkung der Hitze verlieren die Anilinsalze Wasser und verwandeln sich in Verbindungen, die man als **Anilide** bezeichnet. Anilide. Oxalsaures Anilin z. B. giebt **Oxanilid**, d. h. Oxamid, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch **Phenyl** vertreten sind:

$$\left.\begin{matrix}C_2\Theta_2{}'' \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\}N_2 \qquad\qquad \left.\begin{matrix}C_2\Theta_2{}'' \\ (C_6H_5)_2 \\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$$

Oxamid Oxanilid

Behandelt man **Dinitrobenzol** mit Wasserstoff *in statu nascendi*, so bildet sich nach der Formelgleichung:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}N\Theta_2 \\ N\Theta_2\end{matrix}\right. + 12H = C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH_2 \\ NH_2\end{matrix}\right. + 4H_2\Theta$$

Dinitrobenzol Diamidobenzol

Diamidobenzol: **(Phenylendiamin)** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH_2 \\ NH_2\end{matrix}\right.$ oder $\left.\begin{matrix}C_6H_4{}'' \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$,

welches krystallisirbar ist und in zwei isomeren Modificationen erhalten werden kann. Diamidobenzol.

Es liefert ebenfalls zahlreiche dem Amidobenzol analoge Derivate.

Azo- und Diazoderivate des Benzols. Unter der Einwirkung gewisser reducirender Agentien, zunächst der **alkoholischen Kalilauge**, auf **Nitrobenzol** entstehen Verbindungen, welche als Zwischenglieder der Reduction des Nitrobenzols zu Anilin zu betrachten sind. Man bezeichnet sie als **Azoderivate des Benzols**. Ihre Beziehung zum Nitrobenzol einer- und zum Anilin andererseits erläutern nachstehende Formeln: Azoderivate des Benzols.

Nitrobenzol	$C_6H_5N\Theta_2$
Azoxybenzol	$(C_6H_5)_2N_2\Theta$
Azobenzol	$(C_6H_5)_2N_2$
Hydrazobenzol	$(C_6H_5)_2N_2H_2$
Anilin	$C_6H_5NH_2$

Die Bildungsweisen dieser theoretisch interessanten Verbindungen ergeben sich aus folgenden Formelgleichungen:

$$2(C_6H_5N\Theta_2) - 3\Theta = (C_6H_5)_2N_2\Theta$$

2 Mol. Nitrobenzol 1 Mol. Azoxybenzol

$$(C_6H_5)_2N_2\Theta - \Theta = (C_6H_5)_2N_2$$

Azoxybenzol Azobenzol

$$(C_6H_5)_2N_2 + 2H = (C_6H_5)_2N_2H_2$$

Azobenzol Hydrazobenzol

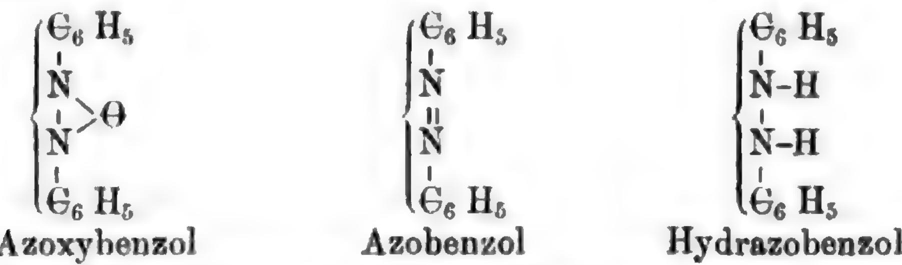
$$(C_6H_5)_2N_2H_2 + 2H = 2(C_6H_5NH_2)$$

Hydrazobenzol 2 Mol. Anilin.

Digitized by Google

Es werden daher zunächst zwei Molekülen Nitrobenzol drei Atome Sauerstoff entzogen und es entsteht dadurch ein Molekül Azoxybenzol. Dieses verliert abermals ein Atom Sauerstoff und geht dadurch in Azobenzol über. Bei fortgesetzter Einwirkung des Reductionsmittels nimmt dieses zwei Atome Wasserstoff auf und verwandelt sich in Hydrazobenzol, welches sich durch Eintritt von zwei Atomen Wasserstoff in zwei Moleküle Anilin spaltet.

Die Azoderivate des Benzols enthalten daher zwei Benzolreste $\Theta_6 H_5$ durch dreiwerthigen Stickstoff verankert und zwar wahrscheinlich in folgender Weise:



Azoxybenzol Azobenzol Hydrazobenzol

Alle drei Verbindungen sind krystallisirbar.

Diazoverbindungen des Benzols.

Diazoderivate des Benzols. Wenn man die Amidoderivate des Benzols (z. B. Anilin) mit salpetriger Säure behandelt, so tritt zunächst keine Entwickelung von Stickgas ein wie bei den Aminbasen, Amiden und Amidosäuren der fetten Körper, sondern der Stickstoff der salpetrigen Säure selbst tritt in die aromatische Verbindung ein und erzeugt so die sogenannten Diazoverbindungen, unter denen wir Diazoamidobenzol, $\Theta_{12} H_{11} N_3$ und Diazobenzol, $\Theta_6 H_4 N_2$, hervorheben.

Ihre Bildung erläutern nachstehende Formelgleichungen:

Leitet man in eine alkoholische Lösung von Anilin salpetrigsaures Gas ein, so bildet sich Diazoamidobenzol:

$$2(\Theta_6 H_5 NH_2) + HN\Theta_2 = \Theta_{12} H_{11} N_3 + 2 H_2 \Theta$$

2 Mol. Anilin Diazoamidobenzol

Dieses geht bei weiterer Einwirkung der salpetrigen Säure in Diazobenzol über:

$$2(\Theta_{12} H_{11} N_3) + 2 HN\Theta_2 = 4(\Theta_6 H_4 N_2) + 3 H_2 \Theta$$

2 Mol. Diazoamidobenzol 4 Mol. Diazobenzol

Das Diazoamidobenzol entsteht demnach durch Vertretung von 3 Atomen Wasserstoff in zwei Molekülen Anilin durch 1 Atom dreiwerthigen Stickstoffs.

Das Diazobenzol bildet sich aus dem Diazoamidobenzol durch Vertretung von 3 At. Wasserstoff in je einem Molekül Diazoamidobenzol durch 1 At. dreiwerthigen Stickstoffs.

Diazoamidobenzol wie Diazobenzol sind sehr unbeständige Verbindungen.

Diazobenzol zerfällt mit Wasser gekocht in Stickstoff und Phenol.

Diazobenzol zerfällt schon beim Kochen mit Wasser in Stickstoffgas und Phenol:

$$\Theta_6 H_4 N_2 + H_2 \Theta = 2 N + \Theta_6 H_5 \{ \Theta H$$

Diazobenzol Phenol

Digitized by Google

Diazoamidobenzol spaltet sich sehr leicht in Diazobenzol und Anilin: Diazoamidobenzol spaltet sich in Diazobenzol und Anilin.

$$\underset{\text{Diazoamidobenzol}}{C_{12}H_{11}N_3} = \underset{\text{Anilin}}{C_6H_7N} + \underset{\text{Diazobenzol}}{C_6H_4N_2}$$

Diazoamidobenzol kann daher als eine Verbindung von Diazobenzol und Anilin betrachtet werden.

4. *Substitution des Wasserstoffs im Benzol durch vierwerthige Elemente.*

Homologe des Benzols.

Wenn sich an eine Verwandtschaftseinheit des Benzolkerns ein vierwerthiges Kohlenstoffatom anlagert, so wird dies natürlich nur mit einer Verwandtschaftseinheit gebunden und führt noch drei Verwandtschaftseinheiten in das Benzol ein; werden sie durch Wasserstoff gesättigt, so wird H durch CH_3, d. h. durch Methyl substituirt und wir erhalten so die wahren Homologen des Benzols: methylirte Benzole. Möglich sind demnach: Homologe des Benzols.

$C_6H_5CH_3$ Methylbenzol
$C_6H_4(CH_3)_2$ Dimethylbenzol
$C_6H_3(CH_3)_3$ Trimethylbenzol
$C_6H_2(CH_3)_4$ Tetramethylbenzol
u. s. w.

In der That ist eine Reihe von Kohlenwasserstoffen bekannt, die nach Abstammung, Zusammensetzung, physikalischen Eigenschaften und nach chemischen Verhalten als Homologe des Benzols seit lange angesehen werden. Diese Reihe ist:

C_6H_6 = Benzol
C_7H_8 = Toluol
C_8H_{10} = Xylol
C_9H_{12} = Cumol (Pseudocumol)
$C_{10}H_{14}$ = Cymol

Allein nur vom Toluol und vom Xylol ist bis nun die Structur mit Sicherheit bekannt. Toluol ist nämlich Methylbenzol und Xylol Dimethylbenzol, beide Kohlenwasserstoffe sind daher wahre Homologe des Benzols. Die Schwierigkeit der Deutung der Structur der höheren Glieder der Reihe ist in der beständig ansteigenden Zahl möglicher und zum Theil auch nachgewiesener Isomerien begründet. So sind z. B. isomer: Möglichkeit zahlreicher Isomerien, daher schwierige Deutung ihrer Structur.

$$\underset{\text{Dimethylbenzol}}{C_6H_4(CH_3)_2} \text{ und } \underset{\text{Aethylbenzol}}{C_6H_5(C_2H_5)} = C_8H_{10}$$

$$\underset{\text{Trimethylbenzol}}{C_6H_3(CH_3)_3} \quad \underset{\text{Methyläthylbenzol}}{C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)} \quad \underset{\text{Propylbenzol}}{C_6H_5(C_3H_7)} = C_9H_{12}$$

u. s. w.

Da nun *a priori* die Möglichkeit vorliegt, dass nicht nur der Wasserstoff des Benzolrestes, so wie er Atom für Atom durch Salzbildner ersetzt werden kann, auch durch Alkoholradicale substituirbar sei, sondern auch der Wasserstoff der Seitenketten austreten und durch andere Elemente oder Radicale ersetzt werden könne, so wächst die Anzahl möglicher Verbindungen und Isomerien ins Grosse und erscheint es gerathen, um uns nicht in das Detail zu verlieren, uns an das Allgemeine zu halten.

Allgemeine Betrachtungen über die Derivate der Homologen des Benzols. Bei den Derivaten der Homologen des Benzols sind theoretisch auseinandergehalten:

Die Derivate der Homologen des Benzols können aus Veränderungen des Benzolrestes oder der Seitenketten hervorgehen.

1) Derivate, welche aus Veränderungen des Benzolrestes selbst hervorgehen.

2) Derivate, welche aus den Veränderungen der Seitenketten, d. h. der Alkoholradicale resultiren.

Die Derivate der ersten Art sind denen des Benzols in allen Stücken vollkommen analog.

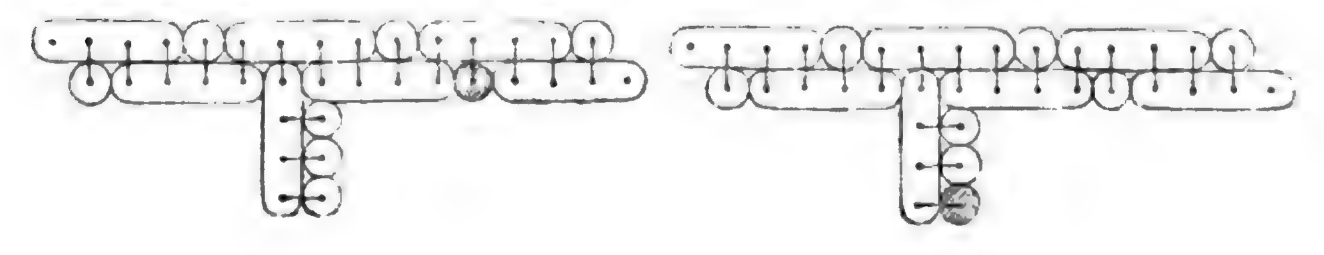
Wir haben daher hier: Chlor-, Brom- und Jodsubstitutionsderivate, in welchen der Wasserstoff des Benzols Atom für Atom durch Cl, Br und Jod substituirt erscheint.

Oxyderivate, und zwar Oxy-, Bioxy-, Trioxyderivate, in welchen der Wasserstoff des Benzolrestes durch ΘH (Hydroxyl) substituirt ist. Sie gleichen vollkommen den Phenolen und sind natürlich mit diesen homolog.

Sulfoderivate, Sulfonsäuren, Nitroderivate und Amidoderivate u. s. w., welche alle den bezüglichen Benzolderivaten homolog sind.

Die Derivate der zweiten Art dagegen, welche aus den Veränderungen der Seitenketten hervorgehen, zeigen vollkommen den Charakter der Derivate der wahren Alkohole, was ohne Weiteres verständlich ist, wenn man berücksichtigt, dass diese Seitenketten aus Alkoholradicalen bestehen (Methyl, Aethyl, Propyl, Amyl u. s. w.). So giebt es zwei isomere Verbindungen von der Formel $\Theta_7 H_7 Cl$, nämlich Monochlortoluol und Benzylchlorür. Beide Verbindungen unterscheiden sich dadurch, dass im Monochlortoluol ein H-Atom des Benzolrestes durch Chlor substituirt ist, im Benzylchlorür dagegen ein Wasserstoffatom des Methyls, d. h. der Seitenkette des Toluols. Graphisch (das schraffirte Atom bezeichnet Cl):

Fig. 12. Fig. 13.



In Formeln ausgedrückt:

$\begin{cases} C_6 H_4 Cl \\ C H_3 \end{cases}$ Monochlortoluol — $\begin{cases} C_6 H_5 \\ C H_2 Cl \end{cases}$ Benzylchlorür

Das Monochlortoluol verhält sich dem Toluol selbst vollkommen analog, das Chlor ist innig an den Kohlenstoffkern gebunden und schwierig zu eliminiren.

Das Benzylchlorür dagegen verhält sich den Chlorüren der Alkoholradicale völlig analog, das Chlor ist darin sehr lose gebunden und leicht zu eliminiren (es befindet sich, wie der Ausdruck der Theorie lautet: an besonders angreifbarer Stelle). Wird es durch Hydroxyl: ΘH ersetzt, so erhält man den Benzylalkohol: $\begin{cases} C_6 H_5 \\ C H_2 \Theta H \end{cases}$, der sich den Alkoholen der Fettkörper vollkommen analog verhält, durch Austritt von 2H in sein Aldehyd (Bittermandelöl) übergeht und durch Austritt von 2 H und Eintritt von Θ eine Säure liefert: die Benzoësäure.

Benzylchlorür	Benzylalkohol	Benzaldehyd	Benzoësäure
$\begin{cases} C_6 H_5 \\ C H_2 Cl \end{cases}$	$\begin{cases} C_6 H_5 \\ C H_2 \Theta H \end{cases}$	$\begin{cases} C_6 H_5 \\ C \Theta H \end{cases}$	$\begin{cases} C_6 H_5 \\ C \Theta \Theta H \end{cases}$

Das an den Benzolkern angelagerte Methyl zeigt also noch vollkommen den Charakter eines Alkoholradicals, es führt nur den ihm anhängenden Benzolrest $C_6 H_5$ in alle seine Derivate mit ein.

Die durch Veränderungen der Seitenketten der Homologen des Benzols hervorgehenden Derivate sind die Derivate der Alkohole, es sind die aromatischen Alkohole und die aromatischen Säuren. Aromatische Alkohole und aromatische Säuren.

Setzt man nämlich die dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe der Einwirkung oxydirender Agentien aus, so werden die aus Alkoholradicalen bestehenden Seitenketten in die Carboxylgruppe, $C \Theta_2 H$, übergeführt. Es entstehen ausgesprochene Säuren. Ist, wie beim Benzol, keine solche Seitenkette vorhanden, so ist durch die Theorie die Bildung einer Säure ausgeschlossen und in der That kennt man keine vom Benzol sich ableitende Säure.

Ist nur ein Alkoholradical in der Seitenkette enthalten, so bildet sich die Carboxylgruppe nur einmal und es entsteht eine aromatische Monocarbonsäure.

Sind zwei Alkoholradicale als Seitenketten vorhanden, so kann sich die Carboxylgruppe zweimal bilden und man erhält unter Umständen aromatische Dicarbonsäuren. Sind drei Alkoholradicale als Seitenketten vorhanden, so ist die Bildung aromatischer Tricarbonsäuren möglich. Nachstehendes Schema macht diese Verhältnisse übersichtlich.

Digitized by Google

Kohlenwasserstoffe.	Monocarbonsäuren.	Dicarbonsäuren.	Tricarbonsäure.
C_6H_6 Benzol	—	—	—
$\begin{cases}C_6H_5\\CH_3\end{cases}$ Methylbenzol	$\begin{cases}C_6H_5\\COOH\end{cases}$ Benzoësäure	—	—
$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$ Dimethylbenzol	$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\COOH\end{cases}$ Toluylsäure	$C_6H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$ Terephtalsäure	—
$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}$ Trimethylbenzol (Mesitylol)	$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\COOH\end{cases}$ Mesitylensäure	$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\COOH\\COOH\end{cases}$ Mesidinsäure	$C_6H_3\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases}$ Trimesinsäure

Bei allen Derivaten der Homologen des Benzols macht sich, wie bei ihnen selbst, der Einfluss der **Stellung** der Seitenketten geltend. Wo nur eine Seitenkette vorhanden ist, sind auch isomere Verbindungen nicht denkbar, so kennt man nur **ein** Methylbenzol und **eine** Benzoësäure. Wo zwei Seitenketten dagegen gegeben sind und mehr, da werden mögliche und zum Theil nachgewiesene Isomeriefälle häufiger. So kennt man **zwei** Toluylsäuren, u. s. w.

Nach diesen allgemeinen Betrachtungen über die Homologen des Benzols gehen wir zur Beschreibung der wichtigeren derselben über.

Homologen des Benzols und Derivate derselben, welche aus Veränderungen des Benzolrestes hervorgehen.

Methylbenzol (Toluol): $C_6H_5\{CH_3$.

Wasserhelles, angenehm aromatisch riechendes, stark lichtbrechendes Liquidum von 0,881 specif. Gew. und bei 111° C. siedend. Wird auch bei — 20° nicht fest. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether. Mit leuchtender Flamme brennbar. Ist im leichten Steinkohlentheer enthalten und kann daraus durch fractionirte Destillation erhalten werden. Auch bei der trockenen Destillation des Camphers und mehrerer Harze, so des **Tolubalsams** (daher der Name **Toluol**), tritt es auf. Rein erhält man es durch Erhitzen eines Gemenges von Toluylsäure und Kalk und auf **synthetischem** Wege, indem man gleiche Moleküle **Monobrombenzol**: C_6H_5Br und **Methylbromür** oder **Jodür** mit Natrium behandelt:

Vorkommen u. Bildung.

$$\underset{\text{Monobrombenzol}}{C_6H_5Br} + \underset{\text{Methylbromür}}{CH_3Br} + 2\,Na = \underset{\text{Toluol}}{C_6H_5CH_3} + 2\,NaBr$$

Digitized by Google

Diese Reaction ist zur synthetischen Darstellung von, den Benzolrest enthaltenden Kohlenwasserstoffen mehrfach angewendet und von allgemeinem Interesse.

Bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure liefert das Toluol Benzoësäure:

$$\underset{\text{Toluol}}{\Theta_6 H_5 \{\Theta H_3} + 3\,\Theta = \underset{\text{Benzoësäure}}{\Theta_6 H_5 \{\Theta\Theta_2 H} + H_2\Theta$$

Chlor-, Brom- und Jodsubstitutionsproducte des Toluols.

Leitet man Chlorgas bei gewöhnlicher Temperatur in Toluol, so erhält man: Chlor-, Brom- und Jodsubstitutionsderivate des Toluols.

Monochlortoluol: $\Theta_6 H_4 \begin{cases} Cl \\ \Theta H_3 \end{cases}$,

als eine bei 157° siedende ölige Flüssigkeit, in der das Chlor sich durch die Reagentien nicht nachweisen lässt. Durch fortgesetzte Einwirkung des Chlors bildet sich Trichlortoluol: $\Theta_7 H_5 Cl_3$ und Hexachlortoluol: $\Theta_7 H_2 Cl_6$.

Leitet man dagegen den Dampf des Toluols in Chlorgas, so erhält man das dem Monochlortoluol isomere:

Benzylchlorür: $\Theta_6 H_5 \{\Theta H_2 Cl$,

als eine bei 176° siedende Flüssigkeit, aus der das Chlor sofort durch salpetersaures Silber als Chlorsilber ausgeschieden wird. Die Brom- und Jodsubstitutionsproducte des Toluols verhalten sich analog.

Oxy- und Sulfoderivate des Toluols.

Monoxytoluol.

Syn. Cresol, Cresylalkohol.

$$\Theta_6 H_4 \begin{cases} \Theta H \\ \Theta H_3 \end{cases}$$

Diese Verbindung ist der wahre Homologe des Phenols, gleicht demselben auch in allen chemischen Beziehungen und ist auch neben ihm, im Steinkohlentheeröl enthalten. Es ist eine bei etwa 200° siedende ölige, dem Phenol ähnlich riechende Flüssigkeit. In völlig reinem Zustande soll es bei niederer Temperatur, ähnlich dem Phenol, krystallisiren. In Wasser ist es fast nicht löslich, wohl aber in Alkohol und Aether. Eigenschaften.

Zur Darstellung von Kresol benutzt man die von 190° bis 210° übergehenden Parthieen des käuflichen Steinkohlentheerkreosots, löst dieselben in verdünnter Kalilauge, wobei sich verschiedene Kohlenwassertoffe abscheiden, fällt aus der Lösung das Gelöste durch verdünnte Schwefel- Darstellung.

Digitized by Google

säure und wiederholt diese Operationen so oft, bis sich das Product in Kalilauge klar und ohne Fluorescenz löst. Das so gereinigte Kresol unterwirft man der fractionirten Destillation.

Auf synthetischem Wege gewinnt man das Cresol durch Schmelzen von Toluolsulfonsäure mit Aetzkali nach der Formelgleichung:

$$\underset{\text{Toluolsulfonsäure}}{C_7H_7SO_3H} + KHO = \underset{\text{saures schwefligsaures Kalium}}{KHSO_3} + \underset{\text{Kresol}}{C_7H_7OH}$$

Von den Derivaten des Kresols sind:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}ONa\\ CH_3\end{matrix}\right.,$$

Cresolnatrium

das mit dem Monochlortoluol wahrscheinlich identische Cresylchlorür und verschiedene unten zu erwähnende Nitroderivate dargestellt.

Bioxytoluol: $C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\ OH\\ OH\end{matrix}\right.$.

Bioxytoluole. Als Bioxyltoluole sind zunächst zwei Verbindungen aufzufassen, die als Homobrenzcatechin und als Orcin bezeichnet werden; isomer mit diesen beiden ist das bereits S. 453 erwähnte Guajacol, dessen Structur aber eine wesentlich andere ist. Dasselbe ist, wie bereits oben gezeigt wurde, als der saure Methyläther des Bioxybenzols (Brenzcatechin) aufzufassen, während beim Homobrenzcatechin und beim Orcin das Methyl direct an den Benzolkern angelagert ist. Als wahrer Homologe des Brenzcatechins ist wohl das wenig gekannte Homobrenzcatechin zu betrachten, während das Orcin dem Resorcin wirklich homolog sein dürfte.

Homobrenzcatechin:
(Homoxyphensäure) $C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\ OH\\ OH\end{matrix}\right.$.

Homobrenzcatechin. Dickliche, ölige, bei gelindem Erwärmen schon sich partiell verflüchtigende Flüssigkeit, welche bis nun nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Es verhält sich im Uebrigen dem Brenzcatechin sehr ähnlich, seine Lösung giebt mit Bleizucker einen Niederschlag.

Man erhält das Homobrenzcatechin durch Behandlung des Kreosols: seines sauren Methyläthers, mit Jodwasserstoffsäure, oder mit Jod und Phosphor bei Gegenwart von Wasser. Dasselbe spaltet sich daher vollkommen analog dem sauren Methyläther des Brenzcatechins (Guajacol) in Homobrenzcatechin und Methyljodür.

Kreosol:
(Homoxyphensäure-
Monomethyläther): $C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\ OCH_3\\ OH\end{matrix}\right.$.

Kreosol. Dem Guajacol sehr ähnlich, nur etwas weniger milde riechende, stark

Digitized by Google

lichtbrechende ölige Flüssigkeit von 1,0894 specif. Gewicht, bei 219° unzersetzt siedend. In Wasser wenig löslich, in Alkohol, Aether und Eisessig in allen Verhältnissen, reducirt beim Erwärmen Silberlösung spiegelnd. Seine weingeistige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid schön grasgrün.

Mit Jodwasserstoff behandelt, spaltet es sich in Homobrenzcatechin und Methyljodür:

$$\underset{\text{Kreosol}}{C_8H_{10}\Theta_2} + HJ = \underset{\text{Methyljodür}}{CH_3J} + \underset{\text{Homobrenzcatechin}}{C_7H_8\Theta_2}$$

Mit Kali verbindet es sich zu den schön krystallisirbaren Verbindungen: $C_8H_9K\Theta_2 + 2H_2\Theta$ und $C_8H_9K\Theta_2, C_8H_{10}\Theta_2 + H_2\Theta$.

Bei der Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure liefert es Tetrachlorkreoson: $C_8H_4Cl_4\Theta_2$. Auch eine Kreosolsulfonsäure: $C_8H_9\Theta_2S\Theta_3H$, ist dargestellt.

Das Kreosol ist ein Bestandtheil des Buchenholztheerkreosots, ausserdem aber auch neben Guajacol unter den Producten der Destillation des Guajacharzes nachgewiesen.

Kreosot.

Kreosot. Es erscheint zweckmässig, hier Einiges über das Product anzureihen, welches unter dem Namen Kreosot in den Handel kommt.

Es sind zunächst zwei Sorten desselben zu unterscheiden, das Steinkohlentheerkreosot und das Buchenholztheerkreosot. Ersteres ist aus Steinkohlentheeröl dargestellt, letzteres durch trockene Destillation des Holzes neben zahlreichen anderen Producten gewonnen. Die Bestandtheile des Steinkohlentheerkreosots sind wesentlich andere, wie jene des Holztheerkreosots. Das Steinkohlentheerkreosot ist meist unreines Phenol (Carbolsäure), mit Kresol und Kohlenwasserstoffen vermengt. Das Buchenholztheerkreosot enthält Kreosol und Guajacol in wechselnden Mengen. Zuweilen enthält es nur Guajacol, zuweilen nur Kreosol, gemengt in beiden Fällen mit einem, noch nicht sicher ermittelten Körper.

Eigenschaften des Buchenholztheerkreosots.

Das durch wiederholte Rectification gereinigte Buchenholztheerkreosot ist ein farbloses, stark lichtbrechendes, öliges Liquidum von unangenehmem, lange haftendem Rauchgeruch und brennendem Geschmack. Es siedet bei 203° und sein specifisches Gewicht ist 1,04. In Wasser ist es wenig löslich, leicht dagegen in Alkohol und Aether, sowie in ätherischen Oelen. Das Kreosot löst Jod und Schwefel in grosser Menge. Bringt man Kreosot auf die Haut, so zerstört es dieselbe, es wirkt überhaupt in hohem Grade giftig und ist ausgezeichnet durch die Eigenschaft, selbst in sehr kleiner Menge angewandt, die Fäulniss zu verhindern. Daher die conservirende Wirkung von Holzrauch und Holzessig. Albumin wird von Kreosot coagulirt.

Man erhält das Kreosot durch ein sehr umständliches Verfahren bei der Destillation des Holztheers. Das dabei übergehende Gemenge ölförmiger Körper wird in Kalilauge gelöst, die Lösung bis zur Verflüchtigung anderer Oele gekocht und hierauf mit Schwefelsäure versetzt, worauf sich das rohe Kreosot ölförmig abscheidet. Durch Destillation wird es gereinigt, indem man erst das für sich aufsammelt, was bei 203° C. übergeht.

Das Kreosot findet in der Medicin und als Conservirungsmittel für thierische Stoffe Anwendung.

Bei der Destillation des Holztheers werden neben Kreosot mehrere diesem ähnliche Körper gewonnen, darunter das Kapnomor: $C_{10}H_{11}\Theta$?

Erkennung ächten Kreosots.

Wenn es sich darum handelt, ächtes Kreosot von Phenol zu unterscheiden, das, wie oben bereits bemerkt, unter dem Namen Kreosot vielfach in den Handel gebracht wird, so dienen folgende Reactionen: ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan, getrocknet und dann durch das Kreosot gezogen, färbt sich blau mit Phenol, nicht aber mit ächtem Kreosot, — Phenol giebt mit Eisenchlorid eine violettblaue, mit Kreosot eine schmutziggrüne Färbung. — Phenol löst sich in verdünnter Essigsäure vollständig, ächtes Kreosot nur zum Theil, — Phenol giebt mit Salpetersäure Pikrinsäure, Kreosot nur Oxalsäure.

Orcin: $\Theta_6 H_3 \begin{cases} \Theta H_3 \\ \Theta H \\ \Theta H \end{cases}$.

Orcin

Dieses Bioxytoluol tritt als Zersetzungsproduct der sogenannten Flechtensäuren, die wir weiter unten kennen lernen werden, sehr häufig neben anderen Spaltungsproducten auf, bildet sich aber ausserdem auch noch bei der Behandlung von Aloë mit schmelzendem Aetzkali.

ist ein für die Färberei wichtiges Chromogen

Das Orcin ist das für die Anwendung der Flechten als Färbematerial wichtigste Zersetzungsproduct derselben, da es ein sogenanntes Chromogen ist, welches an der Luft unter Mitwirkung von Ammoniak in sehr schöne Farbstoffe übergeht.

Seine Bildungsweisen sind sehr mannigfache. Am Leichtesten aber erhält man es rein, indem man die Farbflechten: Roccella- und Variolariaarten mit Kalkmilch digerirt, die colirte Lösung einige Stunden unter Zusatz von Kalkmilch kocht, sodann den Kalk durch Einleiten von Kohlensäure ausfällt, zur Trockne eindampft und den Rückstand mit Weingeist behandelt, welcher das Orcin aufnimmt. Aus der weingeistigen, oder ätherischen Lösung wird es durch Abdampfen wieder krystallisirt erhalten. Beim Kochen der Farbflechten mit Kalk geht die Orsellinsäure, $\Theta_8 H_8 \Theta_4$, unter Abspaltung von Kohlensäure in Orcin über:

$$\underset{\text{Orsellinsäure}}{\Theta_8 H_8 \Theta_4} = \underset{\text{Orcin}}{\Theta_7 H_8 \Theta_2} + \Theta\Theta_2$$

Das Orcin krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in grossen sechsseitigen Prismen, welche bei 58° schmelzen, ihr Krystallwasser verlieren und bei etwa 290° unzersetzt sublimiren. Auch schon bei niedrigerer Temperatur verflüchtigt es sich theilweise. Es schmeckt süss und ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Die wässerigen Lösungen werden durch basisch-essigsaures Blei gefällt, durch Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt. Auch Chlorkalk erzeugt eine tief violette, bald jedoch verschwindende Färbung. Am Lichte und an der Luft färbt es sich bald röthlich.

Mit trocknem Ammoniak giebt es eine krystallisirte Verbindung $\Theta_7 H_8 \Theta_2 + NH_3$. Mit den Chloriden der Säureradicale liefert es ätherartige Verbindungen, die denen des Phenols analog sind. So giebt es mit Acetylchlorür Essigsäure-Orcinäther nach der Formelgleichung:

Digitized by Google

$$C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\OH\\OH\end{matrix}\right. + 2\left(\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right) = C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{matrix}\right. + 2\,HCl.$$

Mit Chlor, Brom und Jod giebt es Substitutionsderivate.

Die wichtigste Veränderung aber, die es erleidet, ist die bei gleichzeitiger Einwirkung von Ammoniak und Sauerstoff erfolgende, wobei es in Orceïn oder Flechtenroth übergeht.

Orceïn: $C_7H_7NO_3$. Dasselbe macht einen Hauptbestandtheil der Orseille des Handels aus. Es entsteht aus dem Orcin wahrscheinlich nach der Formelgleichung: Orceïn

$$\underset{\text{Orcin}}{C_7H_8O_2} + NH_3 + 3\,O = \underset{\text{Orceïn}}{C_7H_7NO_3} + 2\,H_2O$$

und stellt ein amorphes rothes Pulver dar, welches schwer löslich in Wasser ist, aber von Alkohol mit scharlachrother Farbe gelöst wird. Aus seinen Lösungen in Alkalien, die Purpurfarbe besitzen, wird es durch Essigsäure in rothen Flocken gefällt. Durch Behandlung mit Reductionsmitteln wird es entfärbt.

Seine alkalischen Lösungen bilden mit Metallsalzen schön rothe Lacke. Mit Chlorkalk färbt es sich blutroth.

Seine Constitution ist unbekannt.

Von den Sulfoderivaten des Toluols etc. erwähnen wir: Sulfoderivate des Toluols.

$$\underset{\text{Monosulfotoluol}}{C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\SH\end{matrix}\right.} \qquad \underset{\text{Toluolschweflige Säure}}{C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\SO_2H\end{matrix}\right.} \qquad \underset{\text{Toluolsulfonsäure}}{C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\SO_3H\end{matrix}\right.}$$

$$\underset{\text{Kresolsulfonsäure}}{C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\OH\\SO_3H\end{matrix}\right.} \qquad \underset{\text{Kreosolsulfonsäure}}{C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\OCH_3\\SO_3H\end{matrix}\right.}$$

Sie stimmen in ihrem chemischen Verhalten mit den entsprechenden Benzol- und Phenolderivaten vollkommen überein.

Nitro- und Amidoderivate des Toluols.

Nitrotoluol: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}NO_2\\CH_3\end{matrix}\right.$.

Behandelt man Toluol mit höchst concentrirter Salpetersäure, so löst es sich auf und beim Vermischen mit Wasser fällt Nitrotoluol als ein öliges schweres Liquidum heraus; durch fractionirte Destillation gereinigt, stellt es bei 54° schmelzende Krystalle dar, welche ebenso wie das Nitrobenzol bittermandelölähnlich riechen. Bei 238° siedet es und destillirt unzersetzt. Nitrotoluol.

Digitized by Google

Auch Di- und Trinitrotoluol sind dargestellt. Ebenso Mono-, Di- und Trinitrokresol.

Amidotoluol, Toluidin: $\mathrm{C_6H_4}\begin{cases}\mathrm{NH_2}\\ \mathrm{CH_3}\end{cases}$ oder $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_7H_7{}'}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N}.$

Amido-toluol (Toluidin).

Diese dem Anilin homologe Base entsteht in völlig analoger Weise wie ersteres, nämlich durch Behandlung von Nitrotoluol mit Wasserstoff *in statu nascendi* nach der Formelgleichung:

$$\mathrm{C_6H_4}\begin{cases}\mathrm{NO_2}\\ \mathrm{CH_3}\end{cases} + 6\,\mathrm{H} = \mathrm{C_6H_4}\begin{cases}\mathrm{NH_2}\\ \mathrm{CH_3}\end{cases} + 2\,\mathrm{H_2O}$$

Es ist im rohen Anilin des Handels häufig, zuweilen sogar in vorwiegender Menge enthalten. Das Toluidin krystallisirt in grossen farblosen Blättern, die bei 40° schmelzen und bei 198° sieden. Es riecht dem Anilin ähnlich, schmeckt brennend, ist wenig löslich in Wasser, löst sich aber in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen und in Aceton.

Mit Säuren verbindet es sich zu leicht krystallisirbaren Salzen, welche sich den Anilinsalzen ähnlich verhalten.

Das Amidotoluol oder Toluidin kann als die Monaminbase des Radicals $\mathrm{C_7H_7{}'}$ betrachtet werden und erhält von diesem Gesichtspunkte aus die Formel $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_7H_7{}'}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N}.$

Es liefert ähnliche Derivate wie das Anilin, doch sind sie weniger genau studirt.

Behandelt man Dinitrotoluol mit Wasserstoff *in statu nascendi* so erhält man das

Diamido-toluol.

Diamidotoluol: (Toluendiamin) $\mathrm{C_6H_3}\begin{cases}\mathrm{NH_2}\\ \mathrm{NH_2}\\ \mathrm{CH_3}\end{cases}$ oder $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_7H_6{}''}\\ \mathrm{H_2}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{N_2}$

in ganz analoger Weise, wie das Dinitrobenzol in Phenylendiamin übergeht.

Auch Azo- und Diazoverbindungen des Toluols sind dargestellt.

Dimethylbenzol, Xylol: $\mathrm{C_6H_4}\begin{cases}\mathrm{CH_3}\\ \mathrm{CH_3}\end{cases}.$

Dimethyl-benzol (Xylol).

Dieser Kohlenwasserstoff ist ebenfalls ein Bestandtheil des Steinkohlentheeröles, findet sich aber auch im Erdöl von Burmah und entsteht bei der trockenen Destillation des Holzes, gewisser Harze und des Camphers.

Farblose ölige Flüssigkeit von 0,86 specif. Gew., bei 139° siedend und unzersetzt destillirend. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Brennbar.

Bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure liefert es Toluylsäure, mit Chromsäure dagegen oxydirt Terephtalsäure. Vergl. das Schema S. 468 u. s. w.

Das Xylol kann, aber nur schwierig rein, aus dem Steinkohlentheeröl durch fractionirte Destillation abgeschieden werden, man erhält es aber auch auf synthetischem Wege durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Monobromtoluol und Methylbromür:

$$\underset{\text{Monobromtoluol}}{C_6H_4BrCH_3} + \underset{\text{Methylbromür}}{CH_3Br} + 2Na = 2NaBr + \underset{\text{Xylol}}{C_6H_4(CH_3)_2}$$

Das Verhalten des Xylols bei der Oxydation, so wie seine so eben erläuterte Synthese lassen über seine Constitution keinen Zweifel.

Von Derivaten des Xylols sind dargestellt und näher studirt: Derivate des Xylols.

Monochlor-, Dichlor- und Trichlorxylol. Leitet man Chlorgas in kalt gehaltenes Xylol ein, so erhält man Monochlorxylol, $C_6H_3\begin{cases}Cl\\CH_3\\CH_3\end{cases}$, welches so wie das Monochlortoluol das Chlor sehr innig gebunden hält, und selbes durch alkoholische Kalilauge nicht austauscht. Das Chlor ersetzt offenbar ein Wasserstoffatom des Benzolrestes. Wird dagegen Chlorgas in zum Sieden erhitztes Xylol geleitet, so erhält man Tolylchlorür, eine bei 193° siedende Flüssigkeit, welcher das Chlor sehr leicht entzogen werden kann. Es verhält sich wie das Chlorür eines Alkoholradicales. Offenbar ist hier ein Wasserstoffatom der Seitenketten, d. h. eines Methyls ersetzt und kommt dem Tolylchlorür daher die Formel $C_6H_4\begin{cases}CH_2Cl\\CH_3\end{cases}$ zu. Ausserdem hat man von derartigen Substitutionsderivaten ein Dibromxylol dargestellt. Von Oxyderivaten: Monochlorxylol und Tolylchlorür.

Monoxyxylol, Xylylphenol, Xenol: $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\OH\end{cases}$.

Dieses dem Phenol und Kresol homologe Derivat des Xylols ist bislang nur synthetisch dargestellt und zwar durch Behandlung von Xylolsulfonsäure mit schmelzendem Aetzkali nach der Gleichung: Monoxyxylol.

$$\underset{\text{Xylolsulfonsäure}}{C_8H_9SO_3H} + KHO = \underset{\text{saures schwefligsaures Kali}}{KHSO_3} + \underset{\text{Xenol}}{C_8H_9OH}$$

Es ist ein wie Carbolsäure oder Phenol riechendes öliges Liquidum von 1,023 specif. Gew., bei 214° unzersetzt siedend, wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Es wurde noch nicht krystallisirt erhalten. Seine Lösungen werden durch Eisenchlorid schwach grünlich gefärbt.

Brom wirkt auf Xenol heftig ein und erzeugt Tribromxenol, $C_8H_7Br_3O$, goldgelbe glänzende Krystalle.

Xenol soll ferner auch in gewissen Sorten des Steinkohlentheers enthalten sein. Möglicher Weise ist damit auch identisch der in Kalilauge lösliche Theil des Aloisols (eines Productes der Destillation der Aloë mit Aetzkalk). Isomer mit dem synthetisch dargestellten Xenol ist das

Phlorol.

Phlorol (Isomonoxyxylol): C_8H_9OH, welches ein Product der trockenen Destillation des phloretinsauren Baryts mit Kalk ist.

Farbloses, öliges, das Licht stark brechendes Fluidum von aromatischem Geruch und brennendem Geschmack, 1,037 specif. Gew. und bei 190° siedend. Brennt mit leuchtender russender Flamme, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Färbt wie Phenol einen mit Salzsäure getränkten Fichtenholzspan blau.

Trinitrophlorol, $C_8H_6(NO_2)_3OH$, und Phlorolsulfonsäure, $C_8H_8\left\{\begin{matrix}OH\\ SO_3H\end{matrix}\right.$, sind dargestellt, aber nicht näher studirt.

Möglicher Weise ist das Phlorol Monoxyäthylbenzol oder Aethylphenol, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\ OH\end{matrix}\right.$.

Von Sulfoderivaten des Xylols sind dargestellt:

Monothioxylol.

Monothioxylol, C_8H_9SH oder $C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\\ SH\end{matrix}\right.$, eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, bei 213° siedend und von 1,036 specif. Gew. Löslich in Alkohol und Aether.

Es entsteht bei der Einwirkung von Wasserstoff *in statu nascendi* auf das Chlorür der Xylonsulfonsäure nach der Gleichung:

$$C_6H_3\left\{\begin{matrix}(CH_3)_2\\ SO_2Cl\end{matrix}\right. + 6H = C_6H_3\left\{\begin{matrix}(CH_3)_2\\ SH\end{matrix}\right. + HCl + 2H_2O$$

Ferner kennt man

Xylolschweflige und Xylonsulfonsäure.

$$C_6H_3\left\{\begin{matrix}(CH_3)_2\\ SO_2H\end{matrix}\right. \quad \text{und} \quad C_6H_3\left\{\begin{matrix}(CH_3)_2\\ SO_3H\end{matrix}\right.$$

Xylolschweflige Säure — Xylolsulfonsäure

Letztere ist eine krystallisirbare starke Säure, welche bei der trockenen Destillation Xylol liefert. Erstere ist ein dickflüssiges Oel.

Nitroderivate des Xylols.

Auch die Nitro- und Amidoderivate des Xylols kennt man ziemlich vollständig, nämlich:

$$C_6H_3\left\{\begin{matrix}NO_2\\ CH_3\\ CH_3\end{matrix}\right. \qquad C_6H_2\left\{\begin{matrix}NO_2\\ NO_2\\ CH_3\\ CH_3\end{matrix}\right.$$

Nitroxylol — Dinitroxylol

$$C_6H\left\{\begin{matrix}(NO_2)_3\\ CH_3\\ CH_3\end{matrix}\right.$$

Trinitroxylol

Mononitroxylol, eine bei 240° siedende Flüssigkeit, giebt mit Wasserstoff *in statu nascendi* behandelt:

Amidoxylol. Xylidin.

Amidoxylol, (Xylidin) $C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\\ NH_2\end{matrix}\right.$ oder $\left.\begin{matrix}C_8H_9'\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$,

nach der Formelgleichung:

$$C_6H_3\left\{\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\\N\Theta_2\end{array}\right. + 6\,H = C_6H_3\left\{\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\\NH_2\end{array}\right. + 2\,H_2\Theta$$

Das Xylidin ist eine farblose, bei 215° siedende Flüssigkeit, welche sich an der Luft bräunt. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Giebt mit Säuren gut krystallisirende Salze.

Behandelt man Dinitroxylol mit reducirenden Agentien, so erhält man

Diamidoxylol.

Diamidoxylol oder Xylendiamin:

$$C_6H_2\left\{\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\\(NH_2)_2\end{array}\right. \quad \text{oder} \quad \left.\begin{array}{r}C_8H_8''\\H_2\\H_2\end{array}\right\}N_2$$

feine weisse Nadeln.

Isomer mit dem Xylol ist das synthetisch dargestellte

Aethylbenzol: $C_6H_5\{C_2H_5$,

Aethylbenzol.

dasselbe wird durch Behandlung einer ätherischen Lösung von Monobrombenzol und Aethylbromür mit Natrium erhalten nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Monobrombenzol}}{C_6H_5Br} + \underset{\text{Aethylbromür}}{C_2H_5Br} + 2\,Na = \underset{\text{Aethylbenzol}}{C_6H_5C_2H_5} + 2\,NaBr$$

Das Aethylbenzol ist eine bei 134° siedende Flüssigkeit von 0,8664 specif. Gew., in den Löslichkeitsverhältnissen den übrigen aromatischen Kohlenwasserstoffen gleichend.

Bei der Oxydation ebensowohl mit Salpetersäure wie mit Chromsäure liefert es nur Benzoësäure, indem ein Theil des Kohlenstoffs zu Kohlensäure oxydirt wird:

$$\underset{\text{Aethylbenzol}}{C_6H_5\{C_2H_5} + 6\,\Theta = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_6H_5\{C\Theta_2H} + C\Theta_2 + 2\,H_2\Theta$$

In die Xylolreihe gehört jedenfalls auch das dem Chinon (vergl. S. 454) homologe

Phloron.

Phloron: $C_8H_8\Theta_2$, ein in schön gelben, sehr flüchtigen, durchdringend riechenden gelben Nadeln krystallisirender Körper, der sich bei der Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure auf den bei 190° bis 220° übergehenden Antheil des Steinkohlentheeröls, sowie auf Buchenholztheerkreosot bildet. Seine zum Theil gekannten Derivate entsprechen vollkommen denen der Chinons.

$$\text{Trimethylbenzol: } C_6H_3\left\{\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{array}\right. = C_9H_{12}.$$

Trimethylbenzol.

Kohlenwasserstoffe von der empirischen Formel C_9H_{12} kennt man mehrere, nämlich: Peudocumol, aus Steinkohlentheer; Cumol, ein Product

der trocknen Destillation der Cuminsäure mit Baryt, Cumol aus Phoron; Mesitylol (Mesitylen), ein Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf Aceton, endlich das synthetisch dargestellte Methyläthylbenzol.

Von diesen Kohlenwasserstoffen sind Pseudocumol und Mesitylol als Trimethylbenzole anzusprechen, welche insofern nur isomer sind, als die Methyle am Benzolkern sich in verschiedener relativer Lage befinden. Möglicher Weise hat das Mesitylol die nachstehend graphisch versinnlichte symmetrische Structur:

```
              CH3
               |
               C
            //   \
     H — C         C — H
         |         ||
CH3 — C         C — CH3
            \\   /
               C
               |
               H
```

das Pseudocumol dagegen eine unsymmetrische. Am Genauesten als Trimethylbenzol erkannt ist

Mesitylol.

Mesitylol, Mesitylen: C_9H_{12}.

Man erhält diesen Kohlenwasserstoff bei der Einwirkung von mässig concentrirter Schwefelsäure auf Aceton, wobei man sich die Bildung derselben durch Abspaltung von 3 Mol. Wasser aus 3 Mol. Aceton erfolgend denken kann:

$$\underset{\text{3 Mol. Aceton}}{3(C_3H_6\Theta)} - 3H_2\Theta = \underset{\text{Mesitylol}}{C_9H_{12}}$$

Wasserhelle, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von aromatischem, aber nicht benzolähnlichem Geruch, bei 163° siedend, in den Löslichkeitsverhältnissen den übrigen Kohlenwasserstoffen gleichend.

Liefert bei der Oxydation Mesitylensäure, Mesidinsäure und Trimesinsäure

Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure liefert das Mesitylol Mesitylensäure, nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Mesitylol}}{C_9H_{12}} + 3\Theta = \underset{\text{Mesitylensäure}}{C_9H_{10}\Theta_2} + H_2\Theta$$

Bei der Oxydation durch Chromsäure Mesidin- und Trimesinsäure nach den Gleichungen:

$$\underset{\text{Mesitylol}}{C_9H_{12}} + 6\Theta = \underset{\text{Mesidinsäure}}{C_9H_8\Theta_4} + 2H_2\Theta$$

$$\underset{\text{Mesitylol}}{C_9H_{12}} + 9\Theta = \underset{\text{Trimesinsäure}}{C_9H_6\Theta_6} + 3H_2\Theta$$

Die Mesidinsäure entsteht auch bei der Oxydation des Mesitylols mit starker Salpetersäure, die Trimesinsäure durch Behandlung von Mesidinsäure mit Chromsäure.

Beim Erhitzen von Trimesinsäure mit überschüssigem Aetzkalk erhält man Benzol nach der Gleichung:

$$\Theta_9 H_6 \Theta_6 = \Theta_6 H_6 + 3\,\Theta\Theta_2$$

Trimesinsäure Benzol

Die Structur dieser drei Säuren ergiebt sich aus dem Schema S. 468.

Derivate des Mesitylols.

Von Derivaten des Mesitylols sind dargestellt: Nitro- und Dinitromesitylol, Amido- und Diamidomesitylol (Mesidin und Mesitylendiamin), Mono-, Di- und Tribrommesitylol, Mesitylolsulfonsäure und noch einige gemischte Substitutionsderivate. Oxyderivate sind vorläufig noch nicht bekannt.

Pseudocumol.

Pseudocumol: $\Theta_9 H_{12}$. Dieser Kohlenwasserstoff ist in gewissen Steinkohlentheerölsorten, aber nicht in allen enthalten, und stellt eine bei 166° siedende ölartige Flüssigkeit von aromatischem Geruche dar. Er gleicht im Uebrigen den vorhergehenden Kohlenwasserstoffen der Reihe.

Bei der Behandlung mit Salpetersäure liefert er Xylylsäure:

$$\Theta_9 H_{12} + 3\,\Theta = \Theta_9 H_{10} \Theta_2 + H_2\Theta$$

Cumol Xylylsäure

Man erhält einen, mit dem Pseudocumol des Steinkohlentheers identischen Kohlenwasserstoff, bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Monobromxylol und Methylbromür:

$$\Theta_8 H_9 Br + \Theta H_3 Br + 2\,Na = 2\,NaBr + \Theta_8 H_9 \Theta H_3$$

Monobromxylol Brommethyl Methylxylol

Da Xylol als Dimethylbenzol erkannt ist, so kann Methylxylol, d. h. Pseudocumol nur als eine Modification des Trimethylbenzols aufgefasst werden.

Cumol.

Cumol, Propylbenzol: $\Theta_6 H_5 \{ \Theta_3 H_7 = \Theta_9 H_{12}$. Dieser Kohlenwasserstoff entsteht beim Erhitzen von Cuminsäure mit Aetzbaryt, und bei der Destillation von Phoron mit Phosphorsäureanhydrid. Es siedet bei 152° und giebt bei der Oxydation Benzoësäure. Dies macht es wahrscheinlich, dass es als Propylbenzol aufzufassen ist. Die Derivate des Cumols und Pseudocumols sind noch wenig genau studirt.

Methyläthylbenzol: $\Theta_6 H_4 \begin{cases} \Theta H_3 \\ \Theta_2 H_5 \end{cases} = \Theta_9 H_{12}$,

Methyläthylbenzol.

ist auf synthetischem Wege aus Monobromtoluol und Aethylbromür mit Natrium erhalten und stellt eine bei 159° siedende Flüssigkeit dar, welche bei der Oxydation Terephtalsäure liefert:

$$\Theta_6 H_4 \begin{cases} \Theta H_3 \\ \Theta_2 H_5 \end{cases} + 9\,\Theta = \Theta_6 H_4 \begin{cases} \Theta\Theta_2 H \\ \Theta\Theta_2 H \end{cases} + 3\,H_2\Theta + \Theta\Theta_2$$

Cymol: $\Theta_{10} H_{14}$.

Kohlenwasserstoffe von der Formel $\Theta_{10} H_{14}$ sind ebenfalls mehrere bekannt. Nämlich:

α-Cymol. 1) **Cymol aus Römisch-Kümmelöl**, in diesem Oele neben dem **Aldehyd** der Cuminsäure enthalten. Um es von letzterem, dem Cuminol, zu trennen, wird das Römisch-Kümmelöl über schmelzendes **Aetzkali** destillirt, oder mit alkoholischer Kalilösung behandelt. Farbloses, aromatisch riechendes Oel von 0,86 specif. Gew. und 175° Siedpunkt. Es wird auch als Alpha-Cymol bezeichnet.

Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure liefert es Toluylsäure, bei der Oxydation mit Chromsäure Terephtalsäure. Es enthält demnach jedenfalls zwei Seitenketten und ist vielleicht Methyl-Propyl-Benzol: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\right.$.

β-Cymol. 2) **Cymol aus Campher**, durch Destillation desselben mit Chlorzink dargestellt, ist eine bei 178° siedende ölige Flüssigkeit, welche bei der Oxydation keine Terephtalsäure liefert. Seine Structur ist unermittelt.

3) **Dimethyläthylbenzol**: $C_6H_3\left\{\begin{matrix}(CH_3)_2\\C_2H_5\end{matrix}\right.$, wurde auf synthetischem Wege nach der bekannten Methode aus Monobromxylol und Aethylbromür dargestellt. Siedet bei 183°.

Seiner Zusammensetzung nach kann als Monoxycymol oder Cymylphenol das Thymol betrachtet werden, dessen Constitution aber unbekannt ist. Da es hier jedenfalls seine passendste Stelle findet, so reihen wir es hier an:

Thymol: $C_{10}H_{13}(OH)$.

Thymol. Diese Verbindung ist das Stearopten des Thymianöls und findet sich ausserdem im Monardaöl (*Monarda punctata*) und im Oele von Ptychotis ajovan. Es ist in diesen Oelen von Thymen, $C_{10}H_{16}$, Cymol und anderen Kohlenwasserstoffen begleitet.

Man erhält es aus dem Thymianöl, indem man selbes mit Natronlauge schüttelt, die alkalische Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure übersättigt, wobei sich das Thymol abscheidet. Durch Umkrystallisiren aus Weingeist wird es gereinigt.

Weisse, tafelförmige Krystalle von thymianähnlichem Geruch und brennendem Geschmack, bei + 44° schmelzend und bei 230° siedend; wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Bringt man Thymol mit Natrium zusammen, so entsteht unter Wasserstoffentwickelung Natriumthymolat, $C_{10}H_{13}(ONa)$.

Chlor, Brom und Salpetersäure erzeugen Substitutionsderivate, Schwefelsäure eine krystallisirbare Thymolsulfonsäure, durch Braunstein und Schwefelsäure wird es in das dem Chinon und Phloron wahr-
Thymon. scheinlich homologe Thymon (Thymoil), $C_{12}H_{16}O_2$, verwandelt.

Weitere bis jetzt nur synthetisch dargestellte, oder wenig studirte Kohlenwasserstoffe sind:

Amylbenzol: $C_6H_5(C_5H_{11})$.

Amylmethylbenzol: $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\C_5H_{11}\end{cases}$. Amylbenzol und Amylmethylbenzol.

Dimethyl-Propylbenzol: $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\C_3H_7\end{cases}$,

durch Behandlung von Campher mit schmelzendem Chlorzink erhalten (Lamol).

Der Wasserstoff des Benzols kann nicht nur durch Alkoholradicale der Form C_nH_{2n+1} substituirt werden, sondern auch durch Benzolreste selbst und durch andere Radicale. Verbindungen der Art sind:

Diphenyl (sogenanntes freies Phenyl): $\left.\begin{matrix}C_6H_5'\\C_6H_5'\end{matrix}\right\}$.

Man erhält das Diphenyl, wenn man Monobrombenzol mit Natrium behandelt: Diphenyl.

$$\underset{\text{Monobrombenzol}}{2(C_6H_5Br)} + 2Na = 2NaBr + \underset{\text{Diphenyl}}{2(C_6H_5)}$$

Grosse, farblose, durchsichtige, prachtvoll glänzende Krystallblätter. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die Krystalle schmelzen bei 70,5° und sieden bei 245° C.

Ditoluyl: $\left.\begin{matrix}C_7H_7'\\C_7H_7'\end{matrix}\right\}$

wird auf analoge Weise, wie das Diphenyl, durch Behandlung von Monobromtoluol mit Natrium erhalten und ist ein, auch in niederer Temperatur nicht erstarrendes öliges Liquidum von 0,994 specif. Gew. und 272° Siedpunkt. Ditoluyl.

Dixylyl (Diphloryl): $\left.\begin{matrix}C_8H_9'\\C_8H_9'\end{matrix}\right\}$

erhält man aus Monobromxylol und Natrium als ein farbloses, stark lichtbrechendes bei 295° siedendes Liquidum. Dixylyl.

Phenylcyanür: $C_6H_5\}CN$.

Farbloses, ähnlich wie Bittermandelöl riechendes, bei 191° siedendes Liquidum, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Durch Kalilauge wird es in Benzoësäure und Ammoniak verwandelt und erscheint auch durch seine Darstellung: trockene Destillation des benzoësauren Ammoniums als Nitril der Benzoësäure, Benzonitril Phenylcyanür.

$$C_7H_5'''\}N.$$

Durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht es in eine dem Toluidin (Amidotoluol) isomere Base über:

$$C_7H_5N + 4H = C_7H_9N$$

Iso-Phenylcyanür. Behandelt man Anilin mit Chloroform und Isophenylcyanür.

alkoholischer Kalilauge, so bildet sich eine dem Benzonitril oder Phenylcyanür isomere Verbindung nach der Formelgleichung:

$$\text{Ɵ}_6\text{H}_7\text{N} + \text{Ɵ}\text{HCl}_3 = \text{Ɵ}_6\text{H}_5\text{ƟN} + 3\,\text{HCl}$$

Anilin — Chloroform — Phenylcyanür

welche eine im durchfallenden Lichte grüne, im reflectirten Lichte blaue Flüssigkeit darstellt, von stark aromatischem, etwas an Blausäure erinnerndem Geruch. Siedet bei 167° unter partieller Zersetzung.

Durch Säuren spaltet es sich in **Ameisensäure** und **Anilin**, ähnlich wie sich die Blausäure in Ameisensäure und Ammoniak spaltet:

$$\text{HƟN} + 2\,\text{H}_2\Theta = \text{Ɵ}\text{H}_2\Theta_2 + \text{NH}_3$$

Blausäure — Ameisensäure — Ammoniak

$$\text{Ɵ}_6\text{H}_5\text{ƟN} + 2\,\text{H}_2\Theta = \text{Ɵ}\text{H}_2\Theta_2 + \text{Ɵ}_6\text{H}_7\text{N}$$

Isophenylcyanür — Ameisensäure — Anilin

während sich das Benzonitril in Benzoësäure und Ammoniak spaltet:

$$\text{Ɵ}_6\text{H}_5\text{ƟN} + 2\,\text{H}_2\Theta = \text{Ɵ}_6\text{H}_5(\text{Ɵ}\Theta_2\text{H}) + \text{NH}_3$$

Phenylcyanür — Benzoësäure — Ammoniak

Das Isophenylcyanür gehört demnach zu den sogenannten **Formonitrilen**, vergl. Seite 420.

2) Derivate der Homologen des Benzols, welche aus Veränderungen der Seitenketten hervorgehen.

Aromatische Alkohole und aromatische Säuren.

I. Aromatische Alkohole.

Aromatische Alkohole.

Wenn in den Homologen des Benzols ein Atom Wasserstoff gegen Chlor oder Brom ausgetauscht wird, so kann dieses entweder im Benzolrest selbst, oder aber in den Seitenketten, d. h. den Alkoholradicalen geschehen. Im ersteren Falle ist das Chlor inniger gebunden, des doppelten Austausches nicht fähig und wir haben die Chlorüre der Homologen des Benzols im eigentlichen Sinne. Im letzteren Falle dagegen ist der Charakter des Substitutionsderivates ein anderer. Das Chlor lässt sich ohne Schwierigkeit gegen ΘH (Hydroxyl) u. s w. austauschen und die Verbindung verhält sich wie das **Chlorür eines einatomigen Alkoholradicals**, welches den Benzolrest in die Derivate mit einführt. Wird das Chlor darin durch ΘH ersetzt, so haben wir einen **wahren einatomigen Alkohol**, der Wasserstoff seiner Hydroxylgruppe verhält sich genau so wie jener der Alkohole der Fettkörper und werden 2 At. Wasserstoff seiner Seitenkette, an welcher sich das Hydroxyl befindet, unter oxydirender Einwirkung herausgenommen, so entsteht ein **Aldehyd** und tritt nun für die 2 At. Wasserstoff 1 At. Sauerstoff ein, so hat man die dem Alkohol zugehörige Säure (vgl. S. 82). Diese Alkohole werden als **aromatische Alkohole** bezeichnet.

Digitized by Google

Benzylalkohol.

$\left.\begin{matrix}Ɵ_7 H_7{}'\\ H\end{matrix}\right\}Θ$ — Typenformel.

$Ɵ_6 H_5\{Ɵ H_2 (Θ H)$ — Structurformel.

Benzylalkohol.

Wenn Chlor auf dampfförmiges Toluol (Methylbenzol) einwirkt, so entsteht das Benzylchlorür, $Ɵ_6 H_5\{Ɵ H_2 Cl$, und behandelt man letzteres mit alkoholischer Kalilauge, so entsteht unter Austrittt des Chlors als Chlorkalium und Vertretung desselben durch $ΘH$ Benzylalkohol nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Benzylchlorür}}{Ɵ_6 H_5\{Ɵ H_2 Cl} + KHΘ = \underset{\text{Benzylalkohol}}{Ɵ_6 H_5\{Ɵ H_2 ΘH} + KCl$$

Oelige, farblose Flüssigkeit, bei 206° C. siedend, von schwachem angenehmen Geruch und 1,063 specif. Gew. In Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether.

Geht durch Oxydation in Benzaldehyd und Benzoësäure über.

Durch Oxydationsmittel wird der Benzylalkohol in Benzoylhydrür oder Bittermandelöl (sein Aldehyd) und in Benzoësäure (seine eigenthümliche Säure) übergeführt:

$$\underset{\text{Benzylalkohol}}{Ɵ_7 H_8 Θ} - 2H = \underset{\text{Benzaldehyd}}{Ɵ_7 H_6 Θ}$$

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{Ɵ_7 H_6 Θ} + Θ = \underset{\text{Benzoësäure}}{Ɵ_7 H_6 Θ_2}$$

Benzaldehyd lässt sich in Benzylalkohol zurückverwandeln

Man erhält den Benzylalkohol auch, indem man Benzaldehyd mit alkoholischer Kalilösung behandelt, wobei gleichzeitig benzoësaures Kali gebildet wird:

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{2(Ɵ_7 H_6 Θ)} + KHΘ = \underset{\text{Benzylalkohol}}{Ɵ_7 H_8 Θ} + \underset{\text{Benzoësaures Kalium}}{Ɵ_7 H_5 K Θ_2}$$

Ferner durch directe Einwirkung von Wasserstoff auf Benzaldehyd:

$$Ɵ_7 H_6 Θ + 2H = Ɵ_7 H_8 Θ$$

Derivate des Benzylalkohols.

Von dem Benzylalkohol deriviren nachstehende Verbindungen:

Benzyläther: $\left.\begin{matrix}Ɵ_7 H_7{}'\\ Ɵ_7 H_7{}'\end{matrix}\right\}Θ$. Zwischen 300° und 315° C. siedende ölige Flüssigkeit, durch Einwirkung von geschmolzener Borsäure auf Benzylalkohol darstellbar.

Von den zusammengesetzten Aetherarten des Benzylalkohols sind zu erwähnen:

Essigsäure-Benzyläther: $\left.\begin{matrix}Ɵ_7 H_7{}'\\ Ɵ_2 H_3 Θ'\end{matrix}\right\}Θ$ ölige Flüssigkeit

Benzoësäure-Benzyläther: $\left.\begin{matrix}Ɵ_7 H_7{}'\\ Ɵ_7 H_5 Θ'\end{matrix}\right\}Θ$ farblose Nadeln.

Benzylchlorür: $Ɵ_7 H_7 Cl = Ɵ_6 H_5 . Ɵ H_2 Cl$, bei 175° siedende Flüssigkeit von 1,117 specif. Gew. Giebt mit Kalihydrat Benzylalkohol und Chlorwasserstoff, mit Cyankalium:

Benzylcyanür, welches sich durch Behandlung mit Alkalien in Alphatoluylsäure und Ammoniak spaltet. Auch ein

Benzylbromür: C_7H_7Br, ist dargestellt. Ferner

Benzylsulfhydrat oder **Benzylmercaptan**: $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}S$ oder $C_6H_5 . CH_2SH$. **Benzylsulfid**: $\left.\begin{matrix}C_7H_7'\\C_7H_7'\end{matrix}\right\}S$ und die Aminbasen:

$$\left.\begin{matrix}C_7H_7'\\H\\H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}C_7H_7'\\C_7H_7'\\H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}C_7H_7'\\C_7H_7'\\C_7H_7'\end{matrix}\right\}N$$

Benzylamin Dibenzylamin Tribenzylamin

Sie entstehen alle bei der Einwirkung von weingeistigem Ammoniak auf Chlorbenzyl unter starkem Drucke bei 100°.

Benzylamin. **Benzylamin** ist isomer mit Toluidin, so wie Benzylalkohol isomer mit Kresol ist.

Es ist ein wasserhelles, schwach und eigenthümlich riechendes Liquidum von 0,99 specif. Gew. und in Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich. An der Luft zieht es rasch Kohlensäure an und verwandelt sich in krystallinisches, kohlensaures Benzylamin. Die verschiedene Structur des Toluidins und Benzylamins erläutern nachstehende Formeln:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix}\right. \qquad\qquad C_6H_5\{CH_2NH_2$$

Toluidin (Amidotoluol) Benzylamin

Wie man sieht, kehren beim Benzylalkohol alle jene Derivate wieder, welche für die ächten einatomigen Alkohole charakteristisch sind: Aether, zusammengesetzte Aether, Haloidäther, Sulfhydrate, Sulfide, Aminbasen, Aldehyd und Säure.

Behandelt man Benzylchlorür mit Natrium, so erhält man:

Dibenzyl. **Dibenzyl**: $\left.\begin{matrix}C_7H_7'\\C_7H_7'\end{matrix}\right\}$ in farblosen, bei 52° schmelzenden und bei 284° siedenden Krystallen.

Tolylalkohol.

$$\left.\begin{matrix}C_8H_9'\\H\end{matrix}\right\}O \qquad\qquad C_6H_5\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2(OH)\end{matrix}\right.$$

Typenformel. Structurformel.

Tolylalkohol. Weisse bei 58° bis 59° schmelzende und bei 217° siedende nadelförmige Krystalle, wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Verdünnte Salpetersäure verwandelt ihn

in Tolylaldehyd, welches unter der weiteren Einwirkung oxydirender Agentien in Toluylsäure übergeht:

$$\underset{\text{Tolylalkohol}}{\Theta_8 H_{10} \Theta} - 2H = \underset{\text{Tolylaldehyd}}{\Theta_8 H_8 \Theta}$$

$$\underset{\text{Tolylaldehyd}}{\Theta_8 H_8 \Theta} + \Theta = \underset{\text{Toluylsäure}}{\Theta_8 H_8 \Theta_2}$$

Der Tolylalkohol wurde bisher nur durch Behandlung seines Aldehydes mit alkoholischer Kalilösung dargestellt:

$$\underset{\text{Tolylaldehyd}}{2(\Theta_8 H_8 \Theta)} + KH\Theta = \underset{\text{Tolylalkohol}}{\Theta_8 H_{10} \Theta} + \underset{\text{Toluylsaures Kalium}}{\Theta_8 H_7 K \Theta_2}$$

wahrscheinlich wird er sich aber auch auf analoge Weise wie der Benzylalkohol aus Chlortolyl gewinnen lassen.

Von Derivaten dieses Alkohols kennt man: Derivate des Tolylalkohols.

Essigsaurer Tolyläther: $\left.\begin{matrix}\Theta_8 H_9{}' \\ \Theta_2 H_3 \Theta'\end{matrix}\right\} \Theta$,

Chlortolyl oder **Tolylchlorür**: $\Theta_6 H_4 \left\{\begin{matrix}\Theta H_3 \\ \Theta H_2 Cl\end{matrix}\right.$,

bei 193° siedende ölige Flüssigkeit, welche durch Einleiten von Chlorgas in bis zum Sieden erhitztes Xylol erhalten wird, weiterhin:

Tolylsulfhydrat: $\left.\begin{matrix}\Theta_8 H_9{}' \\ H\end{matrix}\right\} S$ oder $\Theta_6 H_4 \left\{\begin{matrix}\Theta H_3 \\ \Theta H_2(SH)\end{matrix}\right.$;

und **Ditolyl**: $\left.\begin{matrix}\Theta_8 H_9 \\ \Theta_8 H_9\end{matrix}\right\}$.

Cymylalkohol.

Syn. Cuminalkohol.

$\left.\begin{matrix}\Theta_{10} H_{13}{}' \\ H\end{matrix}\right\} \Theta$ — Typenformel.

$\Theta_6 H_4 \left\{\begin{matrix}\Theta_3 H_7 \\ \Theta H_2(\Theta H)\end{matrix}\right.$ — Structurformel.

Wasserhelle ölige Flüssigkeit von schwachem aromatischem Geruch, brennendem Geschmack, bei 243° C. siedend, löslich in Weingeist, wenig löslich in Wasser. Cymylalkohol.

Geht beim Schmelzen mit Kalihydrat in Cuminsäure und Cymol über und wird auch durch Salpetersäure in Cuminsäure übergeführt.

Benzoylchlorür und Kaliumcymylat geben Benzoësäure-Cymyläther, der aber nur sehr wenig studirt ist.

Der Cuminalkohol wird durch Behandlung seines Aldehyds: des Cymoylhydrürs oder Cuminols, mit weingeistiger Kalilösung ganz ähnlich dem Benzylalkohol erhalten:

$$\underset{\text{Cuminol}}{2(\Theta_{10} H_{12} \Theta)} + KHO = \underset{\text{Cymylalkohol}}{\Theta_{10} H_{14} \Theta} + \underset{\text{Cuminsaures Kalium}}{\Theta_{10} H_{11} K \Theta_2}$$

Derivate des Cuminalkohols.

Man erhält ihn ferner bei der Behandlung von Cuminol mit **Wasserstoff** *in statu nascendi*. Salzsäure führt ihn in

Cymylchlorür: $\Theta_6 H_4 \begin{cases} \Theta_3 H_7 \\ \Theta H_2 Cl \end{cases}$ über und dieses giebt mit **weingeistigem** Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre behandelt die **Aminbasen**:

$$\left.\begin{matrix} \Theta_{10} H_{13}' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N \qquad \left.\begin{matrix} \Theta_{10} H_{13}' \\ \Theta_{10} H_{13}' \\ H \end{matrix}\right\} N \qquad \left.\begin{matrix} \Theta_{10} H_{13}' \\ \Theta_{10} H_{13}' \\ \Theta_{10} H_{13}' \end{matrix}\right\} N$$

Cymylamin — Dicymylamin — Tricymylamin

Zu den aromatischen Alkoholen zählt ferner der nicht in obige **Reihe** gehörende, wasserstoffärmere

Styrylalkohol.

Syn. Zimmtalkohol.

$$\left.\begin{matrix} \Theta_9 H_9' \\ H \end{matrix}\right\} \Theta \qquad\qquad \Theta_6 H_5 \begin{cases} \Theta H \\ \| \\ \Theta H \\ | \\ \Theta H_2 (\Theta H) \end{cases}$$

Typenformel. — Structurformel.

Zimmtalkohol.

Farblose, seidenglänzende, angenehm aromatisch nach Hyacinthen riechende Nadeln, bei 33° C. schmelzend, bei 250° C. sich unzersetzt verflüchtigend. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Durch Oxydationsmittel geht er anfänglich in Zimmtöl, sein Aldehyd, hierauf in Zimmtsäure, seine eigenthümliche Säure, über:

$$\underset{\text{Zimmtalkohol}}{\Theta_9 H_{10} \Theta} - 2 H = \underset{\text{Zimmtaldehyd}}{\Theta_9 H_8 \Theta}$$

$$\underset{\text{Zimmtaldehyd}}{\Theta_9 H_8 \Theta} + \Theta = \underset{\text{Zimmtsäure}}{\Theta_9 H_8 \Theta_2}$$

Salpetersäure verwandelt ihn in Zimmtsäure und Bittermandelöl, Schwefelsäure giebt, wie es scheint, Zimmtäther.

Man erhält den Zimmtalkohol durch Behandlung des Styracins (zimmtsauren Styryläthers) mit Kalilauge:

$$\underset{\text{Styracin}}{\Theta_{18} H_{16} \Theta_2} + KH\Theta = \underset{\text{Zimmtsaures Kali}}{\Theta_9 H_7 K \Theta_2} + \underset{\text{Styrylalkohol}}{\Theta_9 H_{10} \Theta}$$

II. Aromatische Säuren.

Allgemeine Betrachtungen.

Die Zahl der aromatischen, d. h. der von den Homologen des Benzols ableitbaren und einen Benzolrest enthaltenden organischen Säuren ist eine überraschend grosse und mehrt sich noch beinahe mit jedem Tage, sei es, dass Säuren als aromatische erkannt werden, sei es, dass neue aufgefunden, oder aus synthetisch dargestellten Kohlenwasserstoffen durch die Einwirkung oxydirender Agentien, oder von vorne herein auf synthetischem Wege gewonnen werden. Alle deriviren aus Veränderungen der

Seitenketten oder verlängerter Seitenketten des Benzols; je grösser demnach die Zahl dieser Seitenketten ist, desto mehr Säuren können aus ihnen hervorgehen. Da ferner die relative Stellung der Seitenketten zum Benzolkern, wie wir bereits wiederholt gezeigt haben, zahlreiche Isomerien veranlasst, so wird sich diese Erscheinung auch bei den aromatischen Säuren wiederholen müssen. In der That sind auf keinem Gebiete der organischen Chemie so zahlreiche Isomeriefälle nachgewiesen, wie auf jenem der aromatischen Säuren und die Isomerien, welche die Theorie voraussagt, sind noch viel zahlreicher.

Abstammung, Vorkommen und

Die Abstammung der aromatischen Säuren ist eine sehr mannigfache. Viele davon lassen sich direct aus den aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Oxydationsmittel darstellen, wobei sich verdünnte Salpetersäure und Chromsäure besonders wirksam erwiesen haben, andere werden durch Synthese, wieder andere durch Oxydation der aromatischen Alkohole, oder gewisser ätherischer Oele (ihrer natürlich vorkommenden Aldehyde), manche derselben endlich durch Behandlung gewisser natürlich vorkommenden Harze mit schmelzendem Kalihydrat und auf andere Weise aus Glucosiden, Flechten u. s. w. gewonnen. Viele finden sich fertig gebildet in der Natur, namentlich in Harzen und Balsamen, einzelne, wie die Hippursäure, im Thierorganismus, theils in der Form von Salzen, zusammengesetzten Aetherarten, Amidoderivaten etc. Wie bei den Säuren überhaupt, unterscheiden wir auch bei den aromatischen Säuren:

Eintheilung der aromatischen Säuren.

I. Einatomige Monocarbonsäuren. Sie enthalten die Carboxylgruppe nur einmal, und ausser dem dieser zugehörigen Hydroxyl (ΘH) kein weiteres.

II. Zweiatomige Monocarbonsäuren. Sie enthalten die Carboxylgruppe einmal, ausserdem aber noch ein an den Benzolrest gelagertes Hydroxyl.

III. Dreiatomige Monocarbonsäuren. Sie enthalten die Carboxylgruppe einmal, ausserdem aber noch zwei Hydroxyle.

IV. Vieratomige Monocarbonsäuren. Sie enthalten die Carboxylgruppe einmal, ausserdem aber noch drei Hydroxyle.

V. Fünfatomige Monocarbonsäuren. Sie enthalten die Carboxylgruppe einmal, ausserdem aber noch vier Hydroxyle.

VI. Zweiatomige Dicarbonsäuren. Sie enthalten die Carboxylgruppe zweimal, ausserdem aber kein weiteres Hydroxyl.

VII. Dreiatomige Dicarbonsäuren. Sie enthalten die Carboxylgruppe zweimal, daneben aber noch ein Hydroxyl.

VIII. Dreiatomige Tricarbonsäuren. Sie enthalten die Carboxylgruppe dreimal, aber kein weiteres Hydroxyl.

Wir geben in Nachstehendem eine schematische Uebersicht der genauer gekannten aromatischen Säuren und werden nur diejenigen, welche ein

Digitized by Google

allgemeines, sei es theoretisches, sei es praktisches Interesse beanspruchen können, näher beschreiben.

I. Einatomige Monocarbonsäuren.

Schematische Uebersicht der aromatischen Säuren.

Säuren von der allgemeinen Formel:

$C_n H_{2n-8} O_2$

$C_7 H_6 O_2$ = Benzoësäure,
$C_8 H_8 O_2$ = Toluylsäure, Alphatoluylsäure,
$C_9 H_{10} O_2$ = Homotoluylsäure, Xylylsäure, Alphaxylylsäure, Mesitylensäure, Aethylbenzoësäure (Isoxylylsäure),
$C_{10} H_{12} O_2$ = Cuminsäure,
$C_{11} H_{14} O_2$ = Homocuminsäure.

Säuren von der allgemeinen Formel:

$C_n H_{2n-10} O_2$

$C_9 H_8 O_2$ = Zimmtsäure, Atropasäure, Isatropasäure.

II. Zweiatomige Monocarbonsäuren.

Säuren von der allgemeinen Formel:

$C_n H_{2n-8} O_3$

$C_7 H_6 O_3$ = Salicylsäure, Oxybenzoësäure, Paraoxybenzoësäure,
$C_8 H_8 O_3$ = Kresotinsäure, Mandelsäure,
$C_9 H_{10} O_3$ = Phloretinsäure, Melilotsäure, Tropasäure, Phenylmilchsäure, Xyletinsäure, Hydroparacumarsäure,
$C_{10} H_{12} O_3$ = Oxycuminsäure,
$C_{11} H_{14} O_3$ = Thymotinsäure.

Säuren von der allgemeinen Formel:

$C_n H_{2n-10} O_3$

$C_9 H_8 O_3$ = Cumarsäure, Paracumarsäure, Phenyloxyacrylsäure.

III. Zweiatomige Dicarbonsäuren.

Säuren von der allgemeinen Formel:

$C_n H_{2n-8} O_4$

$C_8 H_8 O_4$ = Hydrophtalsäure, Hydroterephtalsäure.

Säuren von der allgemeinen Formel:

$C_n H_{2n-10} O_4$

$C_8 H_6 O_4$ = Phtalsäure, Terephtalsäure, Isophtalsäure,
$C_9 H_8 O_4$ = Insolinsäure, Mesidinsäure, Uvitinsäure, Isuvitinsäure.

IV. Dreiatomige Monocarbonsäuren.

Säuren von der allgemeinen Formel:

$$C_n H_{2n-8} O_4$$

$C_7 H_6 O_4$ = Oxysalicylsäure, Protocatechusäure, Hypogallussäure.
$C_9 H_{10} O_4$ = Umbellsäure, Hydrokaffeesäure.

Säuren von der allgemeinen Formel:

$$C_n H_{2n-10} O_4$$

$C_9 H_8 O_4$ = Kaffeesäure.
$C_{10} H_{10} O_4$ = Ferulasäure.
$C_{11} H_{12} O_4$ = Eugetinsäure.

V. Dreiatomige Dicarbonsäuren.

Als dreiatomige, aromatische Dicarbonsäure kann eine einzige mit Sicherheit angesprochen werden, die

Oxyterephtalsäure: $C_8 H_6 O_5$.

VI. Dreiatomige Tricarbonsäuren

sind vorläufig ebenfalls nur durch eine Säure repräsentirt, die

Trimesinsäure: $C_9 H_6 O_6$.

VII. Vieratomige Monocarbonsäuren

sind vertreten in der aromatischen Reihe durch

Gallussäure: $C_7 H_6 O_5$.

VIII. Fünfatomige Monocarbonsäuren

durch die

Chinasäure: $C_7 H_{12} O_6$.

Einatomige Monocarbonsäuren.

$$C_n H_{2n-8} O_2$$

Benzoësäurereihe.

Von diesen Säuren erscheint das erste Glied, die Benzoësäure, nur einmal vertreten, während von dem zweiten: $C_8 H_8 O_2$ bereits zwei Isomerien bekannt sind, die Anzahl der isomeren Säuren von der Formel $C_9 H_{10} O_2$ Benzoësäurereihe.

ist noch bedeutend grösser; es sind bis jetzt nicht weniger wie fünf Säuren von dieser Formel bekannt.

Allgemeine Charaktere.

Die Säuren der Benzoësäurereihe sind alle bei gewöhnlicher Temperatur fest, krystallisirbar, im Allgemeinen leicht schmelzbar und lassen sich unzersetzt destilliren. In kaltem Wasser sind sie äusserst wenig löslich, aus ihren Lösungen im kochenden Wasser fallen sie meist beim Erkalten heraus. In Alkohol und Aether lösen sie sich sehr leicht.

Vorkommen und synthetische Bildungsweisen.

Einige dieser Säuren finden sich fertig gebildet in gewissen Harzen und Balsamen, andere werden aus ihren natürlich vorkommenden Aldehyden gewonnen, man erhält sie aber auch mehrfach durch Synthese. Die wichtigsten synthetischen Bildungsweisen sind nachstehende:

1) Einwirkung von Carbonylchlorür auf die Kohlenwasserstoffe, wobei das Chlorür des Säureradicals entsteht, welches bei nachheriger Behandlung mit Wasser die Säure liefert, z. B.:

$$\underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} + COCl_2 = \underset{\text{Benzoylchlorür}}{C_6H_5COCl} + HCl$$

$$\underset{\text{Benzoylchlorür}}{C_6H_5COCl} + H_2O = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_6H_5CO(OH)} + HCl$$

2) Behandlung der Cyanüre der Kohlenwasserstoffe mit Alkalien, wobei die Cyangruppe in die Carboxylgruppe übergeführt wird, z. B.:

$$\underset{\text{Benzylcyanür}}{C_7H_7CN} + 2H_2O = \underset{\text{Alphatoluylsäure}}{C_8H_8O_2} + NH_3$$

3) Gleichzeitige Einwirkung von Kohlensäure und Natrium auf die einfach gebromten Kohlenwasserstoffe, z. B. wobei Brom durch die Gruppe $\left.\begin{matrix}CO\\Na\end{matrix}\right\}O$ substituirt und das Natriumsalz der betreffenden Säure erhalten wird, z. B.:

$$\underset{\text{Monobromtoluol}}{C_7H_7Br} + 2Na + CO_2 = \underset{\text{Toluylsaures Natrium}}{C_8H_7NaO_2} + NaBr$$

4) Durch Oxydation der aromatischen Alkohole und ihrer Aldehyde werden ebenfalls einige Säuren der Benzoësäurereihe erzeugt. Vorzugsweise ist aber die Oxydation der aromatischen Kohlenwasserstoffe selbst und zwar durch verdünnte Salpetersäure und durch Chromsäure ein sehr allgemeiner Weg zur Bildung der Säuren. So liefert z. B. Toluol Benzoësäure:

$$\underset{\text{Toluol}}{C_7H_8} + 3O = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_7H_6O_2} + H_2O$$

Xylol Toluylsäure:

$$\underset{\text{Xylol}}{C_8H_{10}} + 3O = \underset{\text{Toluylsäure}}{C_8H_8O_2} + H_2O.$$

Wichtigere Umsetzungen und Verwandlungen.

Von ihren Umsetzungen und Verwandlungen sind nachstehende besonders charakteristisch. Unterwirft man die Säuren mit überschüssigem Kalk der trockenen Destillation, so zerfallen sie in einen Kohlenwasserstoff und Kohlensäure:

$$C_7H_6O_2 = C_6H_6 + CO_2$$
Benzoësäure Benzol

$$C_8H_8O_2 = C_7H_8 + CO_2$$
Toluylsäure Toluol

u. s. w.

Durch gemässigte Oxydation verwandeln sich die Säuren der Benzoësäure in sauerstoffreichere mehratomige Dicarbonsäuren. So liefert die Toluylsäure Terephtalsäure, die Mesitylensäure Trimesinsäure:

$$C_8H_8O_2 - 2H + 2O = C_8H_6O_4$$
Toluylsäure Terephtalsäure

$$C_9H_{10}O_2 - 4H + 4O = C_9H_6O_6$$
Mesitylensäure Trimesinsäure

Von einigen Säuren gelangt man in die correspondirenden Alkohole, indem man ihre Kalksalze mit ameisensaurem Kalk der trockenen Destillation unterwirft, wobei zunächst ihre Aldehyde gebildet werden. Diese aber gehen durch Wasserstoff *in statu nascendi*, oder durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge sehr leicht in die betreffenden Alkohole über:

$$C_8H_8O_2 + CH_2O_2 = C_8H_8O + H_2O + CO_2$$
Toluylsäure Ameisensäure Aldehyd der Toluylsäure

$$C_8H_8O + 2H = C_8H_{10}O$$
Aldehyd der Toluylsäure Tolylalkohol

Die Säuren der Benzoësäurereihe liefern mit Chlor, Brom und Jod, sowie mit Nitroyl ausserordentlich zahlreiche Substitutionsderivate mit zahlreichen Isomeriefällen. Ihre Nitrosäuren gehen durch reducirende Agentien in Amidosäuren über:

$$C_7H_5(NO_2)O_2 + 6H = C_7H_5(NH_2)O_2 + 2H_2O$$
Nitrobenzoësäure Amidobenzoësäure

und diese zerfallen beim Erhitzen in Kohlensäure und in ein Amidoderivat eines aromatischen Kohlenwasserstoffs:

$$C_7H_5(NH_2)O_2 = C_6H_5NH_2 + CO_2$$
Amidobenzoësäure Anilin

Verhalten im thierischen Organismus.

Eine eigenthümliche Beziehung haben die Säuren der Benzoësäuregruppe zum thierischen Organismus. Benzoësäure, Toluylsäure und Cuminsäure nämlich, dem Organismus einverleibt, nehmen darin eine stickstoffhaltige Atomgruppe auf und verwandeln sich in stickstoffhaltige Säuren von dem Charakter der Amidosäuren, oder der Aminsäuren.

Constitution der aromatischen einatomigen Monocarbonsäuren.

Was die Constitution der aromatischen Säuren unserer Reihe anbelangt, so ist vor Allem zu bemerken, dass die aus den empirischen Formeln derselben sich ergebende Homologie nicht für alle Säuren eine wahre ist. Wirklich homolog sind Benzoësäure und Toluylsäure, mit diesen beiden Säuren nicht, aber wieder unter sich homolog wahrscheinlich Alphatoluylsäure, Homotoluylsäure und Homocuminsäure.

So wie wir die Radicale der fetten Säuren weiter auflösen können in ein Alkoholradical und in Carbonyl, so können wir auch die Radicale der aromatischen Säuren als mit Carbonyl: $\mathrm{C}\Theta$ gepaarte Kohlenwasserstoffe betrachten.

So wäre Benzoyl: das Radical der Benzoësäure,

$$\mathrm{C_7H_5\Theta = C_6H_5C\Theta}\ \text{d. h. Phenylcarbonyl}$$

$$\text{Toluyl}\quad \mathrm{C_8H_7\Theta = C_7H_7C\Theta}\ \text{d. h. Toluylcarbonyl}$$

u. s. w.

Die Theorie der chemischen Structur, bei allen aromatischen Substanzen vom Benzol ausgehend, deutet die Constitution dieser Säuren in sehr befriedigender Weise und erläutert die hier so zahlreichen Isomerien. In allen Säuren dieser Gruppe ist ein Benzolrest und eine Carboxylgruppe $\mathrm{C\Theta_2H}$ enthalten. Daneben aber noch Seitenketten oder keine. Die Carboxylgruppe ist bei ihnen ferner entweder an den Benzolrest selbst angelagert, oder aber sie befindet sich an einer Seitenkette. Daraus, so wie aus der verschiedenen relativen Stellung der Seitenketten zum Benzolkern und zur Carboxylgruppe ergeben sich zahlreiche Isomeriefälle.

So kennt man zwei Säuren von der Formel $\mathrm{C_8H_8\Theta_2}$, nämlich Toluylsäure und Alphatoluylsäure. Die Verschiedenheit dieser Säuren ist, wie alle ihre Bildungs- und Umsetzungsweisen lehren, in der Verschiedenheit ihrer Structur begründet. In der Toluylsäure ist die Carboxylgruppe direct an den Benzolkern gelagert, in der Alphatoluylsäure dagegen befindet sich die Carboxylgruppe an einer verlängerten Seitenkette, wie nachstehende Structurformeln erläutern:

Toluylsäure	Alphatoluylsäure
$\mathrm{C_6H_4}\begin{cases}\mathrm{CH_3}\\ \mathrm{C\Theta_2H}\end{cases}$	$\mathrm{C_6H_5\{CH_2C\Theta_2H}$

Die Toluylsäure entspricht dem Xylol, die Alphatoluylsäure dem Aethylbenzol:

$\mathrm{C_6H_4}\begin{cases}\mathrm{CH_3}\\ \mathrm{CH_3}\end{cases}$	$\mathrm{C_6H_4}\begin{cases}\mathrm{CH_3}\\ \mathrm{C\Theta_2H}\end{cases}$
Xylol	Toluylsäure
$\mathrm{C_6H_5\{CH_2CH_3}$	$\mathrm{C_6H_5\{CH_2C\Theta_2H}$
Aethylbenzol	Alphatoluylsäure

Säuren von der Formel $\mathrm{C_9H_{10}\Theta_2}$ erscheinen nicht weniger wie mindestens fünf theoretisch möglich, wie sich aus der Gegenüberstellung der Kohlenwasserstoffe und der daraus möglicher Weise derivirenden Säuren ergiebt.

I.		I.
$C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$		$C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CO_2H\end{matrix}\right.$
II.	II.	II.
$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right.$	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO_2H\\C_2H_5\end{matrix}\right.$	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2CO_2H\end{matrix}\right.$
III.		III.
$C_6H_5\{CH(CH_3)_2$		$C_6H_5\{CH\,CH_3\,CO_2H$
IV.		IV.
$C_6H_5\{CH_2C_2H_5$		$C_6H_5\{CH_2CH_2CO_2H$

In der That sind, wie sich aus der Zusammenstellung S. 488 ergiebt, **fünf isomere Säuren** von der Formel $C_9H_{10}O_2$ bekannt.

Von allen aromatischen Säuren der Reihe ist die Benzoësäure die am Genauesten studirte und hat das Studium ihrer, ausserordentlich zahlreichen Derivate, die theoretischen Anschauungen über die Constitution organischer Verbindungen wesentlich geläutert. Aus den Derivaten der Benzoësäure wurde die Radicaltheorie und namentlich die Theorie der sauerstoffhaltigen Radicale zuerst consequent entwickelt.

Benzoësäure.

$\left.\begin{matrix}C_7H_5O'\\H\end{matrix}\right\}O$	$C_6H_5\{CO\,OH$
Typenformel.	Structurformel.

Farblose, dünne, perlmutterglänzende Blättchen und Nadeln, von schwach aromatischem Geruch und schwach saurem stechenden Geschmack. Die Benzoësäure schmilzt bei 121° und siedet bei 249°, wobei sie in sehr schönen irisirenden Nadeln sublimirt. In offenen Gefässen verflüchtigt sie sich aber schon bei 100° in nicht unerheblicher Menge. In kaltem Wasser ist sie wenig löslich, leichter in heissem, in Alkohol und Aether löst sie sich leicht auf. Ihre Lösungen reagiren sauer. Auch in Schwefelsäure ist sie ohne Zersetzung löslich und wird aus der Lösung durch Wasser gefällt. Ihre Dämpfe greifen die Schleimhaut an und reizen zu Husten und Thränen. An der Luft erhitzt, brennt sie mit leuchtender Flamme. Leitet man ihren Dampf durch ein glühendes Rohr, so zerfällt sie in **Benzol** und Kohlensäure: Eigenschaften.

$$C_7H_6O_2 = C_6H_6 + CO_2$$

Innerlich genommen, verwandelt sich die Benzoësäure in **Hippursäure**, eine stickstoffhaltige, im Harn der Pflanzenfresser normal vorkommende Säure (s. w. u.).

Vorkommen. Die Benzoësäure ist in vielen Harzen und mehreren ätherischen Oelen enthalten, so im Benzoëharz (daher der Name), Drachen- Vorkommen.

Digitized by Google

blut, Storax, Perubalsam, dem Harze von *Xanthorrhoea hastilis*, im **Mayoran-**, Bergamottöl, den Samen von *Evonymus europaeus*, in der **Vanille**, in *Anthoxanthum odoratum* und *Asperula odorata*, im *Castoreum* und endlich im gefaulten Pferdeharn. Auch im Menschenharn scheint unter gewissen Umständen Benzoësäure enthalten zu sein.

Bildungsweisen. Ihre wichtigeren Bildungsweisen sind folgende: Sie bildet sich durch Oxydation ihres Aldehyds: des Bittermandelöls, ihres Alkohols: des Benzylalkohols, durch Oxydation des Cumols, des Zimmtöls, der Zimmtsäure, der Albuminate; sie entsteht bei der trockenen Destillation der Chinasäure, bei der Reduction dieser Säure durch Jodwasserstoffsäure, endlich beim Kochen der Hippursäure mit Säuren und Alkalien.

Theoretisch und zum Theil auch praktisch interessant sind ferner nachstehende Bildungsweisen:

Man erhält sie synthetisch aus Benzol und Chlorkohlenoxyd (vgl. S. 490); durch Behandlung von Monobrombenzol mit Natrium und Kohlensäure:

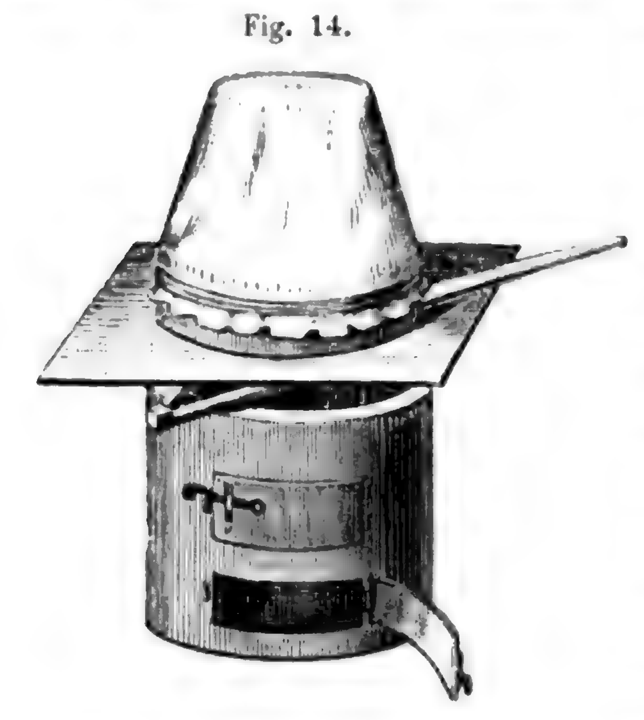
$$C_6H_5Br + 2Na + CO_2 = C_7H_5NaO_2 + NaBr;$$

durch Oxydation des Toluols mit verdünnter Salpetersäure; aus Anilin durch Destillation desselben mit Oxalsäure, wobei zunächst und neben anderen Producten Benzonitril gebildet wird, endlich durch Erhitzen von Phtalsäure mit Kalk:

$$\underset{\text{Phtalsäure}}{C_8H_6O_4} + CaO'' = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_7H_6O_2} + CaCO_3''$$

Darstellung. Man stellt die Benzoësäure hauptsächlich aus Benzoëharz und aus gefaultem Pferdeharn dar. Aus Ersterem durch Sublimation, indem man das gepulverte Harz der Sublimation unterwirft. Einen zu derartigen Sublimationen passenden Apparat versinnlicht Fig. 14.

Fig. 14.



Die sublimirende Benzoësäure sammelt sich in dem Papierhute Fig. 14, das Benzoëharz selbst befindet sich in dem flachen mit einer Handhabe versehenen und mit Papier überbundenen Grapen, der vorsichtig erhitzt wird.

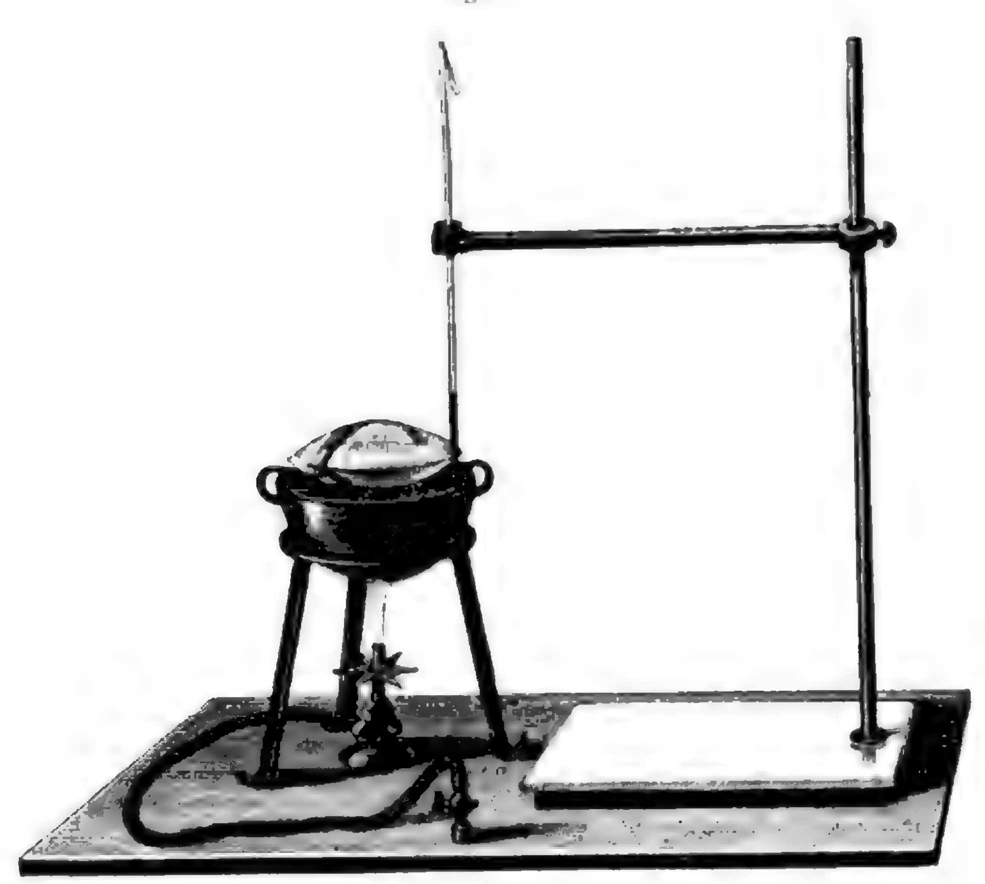
Zu Sublimationen der Benzoësäure im kleineren Maassstabe und zu Sublimationen organischer Körper überhaupt dient auch der Apparat Fig. 15.

Der Apparat besteht aus zwei gleich grossen, gut auf einander schliessenden Uhrgläsern, von denen das untere flacher, das obere mehr gewölbt ist; beide werden durch eine federnde Klammer zusammengehalten. Soll der Apparat in Anwendung kommen, so bringt man in das untere Uhrglas die zu sublimirende Verbindung, schneidet hierauf eine Papierscheibe aus, die genau den Durchmesser der Uhrgläser besitzt, legt selbe auf das untere Uhrglas, passt darauf das obere Uhrglas, schiebt

Digitized by Google

über beide die Klammer, stellt den so hergerichteten Apparat auf das Kesselchen eines Wasserbades, das hier als Luftbad dient und in seinem Rande eine Oeffnung zur Aufnahme eines Thermometers besitzt und erhitzt nun allmählich das Luftbad. Die sublimirende Substanz gelangt als Dampf durch das Papier-

Fig. 15.



diaphragma, welches gleichsam als Filter wirkt und setzt sich an der oberen Innenwandung des oberen Uhrglases in meist prachtvollen Krystallen ab.

Auf nassem Wege erhält man die Benzoësäure aus dem Benzoëharz, indem man selbes mit Kalkmilch auskocht und aus der filtrirten und abgedampften Lösung des benzoësauren Kalks die Benzoësäure durch Salzsäure ausscheidet und durch Sublimation reinigt. In ganz ähnlicher Weise erhält man sie aus gefaultem Pferdeharn. In der Pharmacie findet sie unter der Bezeichnung *Acidum benzoicum*, *Flores Benzoës* als Heilmittel, in der Industrie bei der Seidenfärberei als Beizmittel ausgedehnte Anwendung.

Benzoësaure Salze. Dieselben sind meist in Wasser und Alkohol löslich. Aus ihren Lösungen wird die Benzoësäure durch Mineralsäuren gefällt. Bei der trockenen Destillation liefern sie Benzol und Benzophenon. Benzoësaure Salze.

Benzoësaures Kupfer: $\left.\begin{matrix}\Theta_7 H_5 \Theta' \\ \Theta u'' \\ \Theta_7 H_5 \Theta'\end{matrix}\right\}\Theta_2$, ist ein blaues in kleinen Nadeln krystallisirendes Salz. Bei der trockenen Destillation liefert es Benzoësäure, Benzol, Phenol, Phenyläther, Benzoësäure-Phenyläther und bei nicht zu starkem Erhitzen salicylsaures Kupfer. Benzoësaures Kupfer.

Benzoësaures Silber: $\left.\begin{matrix}\Theta_7 H_5 \Theta' \\ Ag\end{matrix}\right\}\Theta$, ist ein weisser käsiger Niederschlag, der aus der wässerigen Lösung sich in glänzenden Blättchen ausscheidet. Benzoësaures Silber.

Digitized by Google

Aether der Benzoësäure.

Auch mehrere Aether der Benzoësäure, wie benzoësaures Methyl, Aethyl, Amyl und Phenyl sind dargestellt. Erstere sind aromatisch riechende Liquida, letzteres (Benzophenid) stellt farblose leicht schmelzbare, beim Erwärmen nach Geranium und Rosen riechende Prismen dar.

Von den zahlreichen Derivaten der Benzoësäure ziehen wir nur die wichtigsten in den Kreis unserer Betrachtung.

Der Angelpunkt für die meisten derselben ist das

Benzoylchlorür: $\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ Cl \end{matrix}\right\}$ oder $C_6H_5\{COCl$.

Benzoylchlorür.

Man erhält es durch Destillation eines Gemenges von Benzoësäure und Phosphorchlorid:

$$C_6H_5\{COOH + PCl_5 = PCl_3O + HCl + C_6H_5\{COCl$$

als ein farbloses, stark lichtbrechendes, brennbares, Liquidum von durchdringendem, zu Thränen reizenden Geruch, von 1,196 specif. Gew. und 196° Siedepunkt. Sinkt in Wasser unter und zersetzt sich damit allmählich in Benzoësäure und Salzsäure nach der Gleichung:

$$C_7H_5OCl + H_2O = C_7H_6O_2 + HCl.$$

Theoretisch interessant ist seine Synthese aus Benzol und Carbonylchlorür (vgl. S. 490).

Auch Benzoylbromür, -jodür und -fluorür sind dargestellt.

Auch Benzoylbromür, Benzoyljodür und Benzoylfluorür sind dargestellt.

Behandelt man Benzoylchlorür mit benzoësaurem Natron, so erhält man

Benzoësäureanhydrid: $\begin{matrix} C_6H_5\{CO \\ C_6H_5\{CO \end{matrix}\!\!>O$

nach der Formelgleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ Na \end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\}O$$

Benzoësäureanhydrid.

Farblose rhombische, bei 42° C. schmelzende Prismen, die sich bei 310° C. unzersetzt verflüchtigen. Riecht eigenthümlich, von Benzoësäure verschieden, schmilzt in kochendem Wasser und geht darin sehr langsam in Benzoësäurehydrat über. In Alkohol und Aether leicht löslich. Die Lösungen reagiren nicht sauer. Mit Salzsäure setzt sich das Benzoësäureanhydrid in Benzoësäure und Benzoylchlorür um.

Bringt man Benzoylchlorid, statt mit benzoësaurem Natron, mit den Natronsalzen anderer einbasischer organischer Säuren zusammen, so erhält man gemischte Anhydride, so z. B.:

$\left.\begin{matrix} C_7H_5O' \\ C_2H_3O' \end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix} C_7H_5O' \\ C_5H_9O' \end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix} C_7H_5O' \\ C_5H_7O' \end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix} C_7H_5O' \\ C_{10}H_{11}O' \end{matrix}\right\}O$
Benzoë-Essigsäure-	Benzoë-Valeriansäure-	Benzoë-Angelicasäure-	Benzoë-Cuminsäure-

Anhydrid u. s. w.

Behandelt man Benzoylchlorür mit Baryumsuperoxyd und Wasser, so erhält man

Digitized by Google

Benzoylsuperoxyd: $\left.\begin{matrix}\text{Є}_7\text{H}_5\Theta'\\ \text{Є}_7\text{H}_5\Theta'\end{matrix}\right\}\Theta\,\Theta.$

in glänzenden, beim Erhitzen sich unter Explosion zersetzenden Krystallen. Benzoylsuperoxyd.

Behandelt man dagegen Benzoylchlorür mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat, so verwandelt es sich in

Thiobenzoësäure: $\left.\begin{matrix}\text{Є}_7\text{H}_5\Theta'\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{S}$ oder $\text{Є}_6\text{H}_5\{\text{Є}\Theta(\text{SH})$,

nach der Formelgleichung:

$$\text{Є}_6\text{H}_5\{\text{Є}\Theta\text{Cl} + \text{KHS} = \text{KCl} + \text{Є}_6\text{H}_5\{\text{Є}\Theta(\text{SH})$$

Kleine farblose, rhombische Tafeln, geruch- und geschmacklos, bei 120° C. schmelzend, in höherer Temperatur sich zersetzend, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff. Sie liefert krystallisirbare Salze. Thiobenzoësäure.

Auch ein

Benzoylhypersulfid: $\left.\begin{matrix}\text{Є}_7\text{H}_5\Theta\\ \text{Є}_7\text{H}_5\Theta\end{matrix}\right\}\text{S}\,\text{S}$,

ist durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf Benzoësäureanhydrid dargestellt. Benzoylpersulfid.

Farblose Prismen, löslich in Schwefelkohlenstoff, bei 123° schmelzend, bei höherer Temperatur sich zersetzend.

Benzamid: $\left.\begin{matrix}\text{Є}_7\text{H}_5\Theta'\\ \text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{N}$ oder $\text{Є}_6\text{H}_5\{\text{Є}\Theta\text{NH}_2$.

Das Benzamid krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 115° C. schmelzen und bei höherer Temperatur sich unzersetzt verflüchtigen. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, in kochendem dagegen, sowie in Alkohol und Aether löst es sich leicht auf. Beim Kochen mit Alkalien und starken Säuren zersetzt es sich in benzoësaures Ammoniak. Mit Chlorwasserstoffsäure und mit Quecksilber vereinigt es sich zu krystallisirbaren Verbindungen. Benzamid.

Das Benzamid kann auf verschiedene Weise erhalten werden: durch Behandlung von Benzoylchlorür mit Ammoniak, durch die Einwirkung des letzteren auf Benzoësäure-Anhydrid, auf benzoësaures Aethyl, — durch trockne Destillation eines Gemenges äquivalenter Mengen von benzoësaurem Natron und Salmiak, endlich bei Behandlung der Hippursäure mit Bleisuperoxyd.

Das Benzamid liefert mehrere Substitutionsproducte und sonstige Derivate, worunter die secundären Amide:

$\left.\begin{matrix}\text{Є}_7\text{H}_5\Theta'\\ \text{Є}_6\text{H}_5'\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{N}$ glänzende Blättchen, erhalten durch Einwirkung von Phenylamin auf Benzoylchlorür

Phenylbenzamid (Benzanilid)

$\left.\begin{matrix}\text{Є}_7\text{H}_5\Theta'\\ \text{Є}_7\text{H}_5\Theta'\\ \text{Є}_6\text{H}_5'\end{matrix}\right\}\text{N}$

Phenyldibenzamid (Dibenzanilid)

u. a. m.

Benzaldehyd. Bittermandelöl: $\left.\begin{matrix}C_7H_5O'\\ H\end{matrix}\right\}$ oder $C_6H_5\{COH$.

Benzaldehyd, Bittermandelöl.

Das Bittermandelöl, ein Glied der früher unter dem Namen „ätherische Oele" zusammengefassten Gruppe, ihrem chemischen Charakter nach oft sehr verschiedener, zunächst nur ihrem Ursprunge nach zusammengehöriger Körper, ist der Aldehyd der Benzoësäure und steht zur Benzoësäure in derselben Beziehung, wie der gewöhnliche Aldehyd zur Essigsäure.

Eigenschaften.

Es ist ein farbloses, gewöhnlich aber bald nachdunkelndes und dann blassgelb gefärbtes, öliges Liquidum von 1,043 specif. Gew. und 180° C. Siedepunkt. Es riecht angenehm aromatisch, schmeckt brennend, ist brennbar und brennt mit leuchtender Flamme. Mit Alkohol und Aether mischt es sich in allen Verhältnissen und ist auch in Wasser (in 30 Thln.) löslich. Wird es mit Wasser destillirt, so geht es, obgleich sein Siedepunkt bei 180° C. liegt, schon mit den Wasserdämpfen über, eine Eigenschaft, die es mit allen ätherischen Oelen theilt. Das reine Bittermandelöl ist nicht giftig. Das käufliche aber, welches aus weiter unten zu erörternden Gründen stets blausäurehaltig ist, ist deshalb giftig, ein Umstand, der wohl zu beachten ist.

Das reine ist nicht giftig, das käufliche blausäurehaltig und daher giftig.

Es entsteht aus dem Benzylalkohol durch Verlust von 2 At. H und geht durch Aufnahme von O in Benzoësäure über:

$$\underset{\text{Benzalkohol}}{C_7H_8O} - 2H = \underset{\text{Bittermandelöl}}{C_7H_6O} + O = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_7H_6O_2}$$

Es verwandelt sich an der Luft in Benzoësäure und ozonisirt gleichzeitig den Sauerstoff der atmosphärischen Luft.

Das Bittermandelöl nimmt beim blossen Stehen an der Luft und in schlecht schliessenden Gefässen sehr rasch Sauerstoff auf und verwandelt sich in Benzoësäure, die sich in Krystallen ausscheidet. Die Krystalle, die sich in altem Bittermandelöl so häufig bilden, sind in der That Benzoësäure. Diese Oxydation des Bittermandelöls zu Benzoësäure wird durch das Licht sehr begünstigt und ebenso ist es nachgewiesen, dass gleichzeitig mit dieser Oxydation ein Theil des Sauerstoffs ozonisirt, d. h. activ wird, dass somit das Bittermandelöl ein Ozonträger ist.

Wird durch H in stat. nasc. in Benzalkohol zurückverwandelt.

Umgekehrt geht es so wie die übrigen Aldehyde durch Behandlung mit Wasserstoff *in statu nascendi* (Natriumamalgam) in den entsprechenden Alkohol: in Benzylalkohol über:

$$\underset{\text{Bittermandelöl}}{C_7H_6O} + 2H = \underset{\text{Benzylalkohol}}{C_7H_8O}$$

Erhitzt man Bittermandelöl mit alkoholischer Kalilösung, so geht es ebenfalls in Benzylalkohol und in benzoësaures Kalium über:

$$\underset{\text{Bittermandelöl}}{2(C_7H_6O)} + KHO = \underset{\text{Benzylalkohol}}{C_7H_8O} + \underset{\text{benzoësaures Kalium}}{C_7H_5KO_2}$$

Auch das übrige Verhalten des Bittermandelöls ist das eines Aldehydes; es wird durch alle oxydirenden Agentien in Benzoësäure verwandelt, mit doppelt schwefligsauren Alkalien vereinigt es sich zu krystallisirenden Doppelverbindungen; so bildet sich beim Schütteln mit

Digitized by Google

einer concentrirten Lösung von doppelt-schwefligsaurem Natron die Verbindung $2(C_7H_6\Theta), NaHS\Theta_3$. Mit Kali liefert es zwar kein Aldehydharz, geht aber in eine krystallisirte isomere Modification: das Benzoïn: $\text{Є}_{14}H_{12}\Theta_2$, deren Moleculargewicht sonach doppelt so gross ist wie das des Bittermandelöls, über.

Saures schwefligsaures Benzaldehyd-Natron.

Durch schmelzendes Kalihydrat wird es in Benzoësäure unter Entwickelung von Wasserstoff verwandelt.

Das Bittermandelöl liefert eine grosse Reihe von Substitutionsproducten und anderen Derivaten. Wir werden diejenigen davon, die für die Entwickelung des Systems wichtig sind, weiter unten noch berühren. Praktisches Interesse besitzen sie nicht.

Dem thierischen Organismus einverleibt, erscheint das Bittermandelöl im Harn nicht als solches, sondern als Hippursäure wieder.

Das Bittermandelöl geht im thierischen Organismus in Hippursäure über.

Bildung.

Bildung. Das Bittermandelöl hat seinen Namen daher erhalten, weil es gewöhnlich aus den bitteren Mandeln durch Destillation derselben mit Wasser dargestellt wird. Es ist aber in den bitteren Mandeln nicht enthalten, sondern bildet sich erst durch eine Gährung, welche eintritt, wenn die bitteren Mandeln zerstossen und mit Wasser befeuchtet werden. Bekanntlich haben die bitteren Mandeln keinen Geruch: werden sie aber mit Wasser zerstossen, so tritt sogleich der Bittermandelölgeruch auf, ebenso, wenn man sie zwischen den Zähnen zerquetscht. Der Grund hiervon ist einfach der, dass in den bitteren Mandeln ein gährungsfähiger Körper, das Amygdalin: $\text{Є}_{20}H_{27}N\Theta_{11}$, enthalten ist, welcher in den süssen Mandeln fehlt, gleichzeitig mit dem Amygdalin auch ein Ferment: das Emulsin, ein eiweissartiger Stoff, der sich ebensowohl in den süssen wie in den bitteren Mandeln findet und der in den Samen in eigenen Zellen enthalten zu sein scheint, die mit jenen, in welchen zunächst das Amygdalin gebildet wird, nicht unmittelbar communiciren. So wie aber bei Gegenwart von Wasser die bitteren Mandeln zerquetscht werden, findet sogleich die Einwirkung des Ferments: des Emulsins, auf das Gährungsmaterial: das Amygdalin, statt und letzteres, welches wir später noch näher kennen lernen werden, spaltet sich in Bittermandelöl, Blausäure und Zucker unter Aufnahme von Wasser.

$$\begin{array}{llll} & 1 \text{ Mol.} & \text{Amygdalin} & = \text{Є}_{20}H_{27}N\Theta_{11} \\ + & 2 \;\; „ & \text{Wasser} & \quad\;\; H_4 \;\; \Theta_2 \\ \hline & & & \text{Є}_{20}H_{31}N\Theta_{13} \end{array}$$

geben:

$$\begin{array}{lll} 2 \text{ Mol.} & \text{Traubenzucker} & \text{Є}_{12}H_{24}\Theta_{12} \\ 1 \;\; „ & \text{Bittermandelöl} & \text{Є}_7H_6\Theta \\ 1 \;\; „ & \text{Blausäure} & \text{Є}HN \\ \hline & & \text{Є}_{20}H_{21}N\Theta_{13} \end{array}$$

Es wird also bei der Destillation der bitteren Mandeln mit Wasser neben Bittermandelöl und Zucker auch Blausäure gebildet, eines der heftigsten, gefährlichsten Gifte und hieraus erklärt sich, warum Mandelmilch, mit bitteren Mandeln bereitet, giftig wirkt und warum

Warum aus bitteren Mandeln bereitete Mandelmilch giftig wirkt.

käufliches Bittermandelöl, sehr unvollkommen gereinigt und deshalb blausäurehaltig, giftig ist, während das gereinigte nicht giftig ist.

Ausser durch Gährung des Amygdalins bildet sich aber das Bittermandelöl noch auf mehrfach andere Weise; so bei der Oxydation des Benzylalkohols durch Salpetersäure und Bleisuperoxyd, bei der Behandlung der Zimmtsäure, des Zimmtalkohols, des Styracins mit oxydirenden Agentien, bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Albuminate, bei der trockenen Destillation eines Gemenges von ameisensaurem und benzoësaurem Kalk, bei der Behandlung von Benzoylcyanür mit Wasserstoff *in statu nascendi* und auf verschiedene andere Weise.

Darstellung.

Die gewöhnlichste Methode der Darstellung des Bittermandelöls besteht darin, von fettem Oel durch Pressen befreite bittere Mandeln, mit Wasser zu einem Brei angerührt, 24 Stunden stehen zu lassen und hierauf zu destilliren. Das mit den Wasserdämpfen übergehende rohe blausäurehaltige Bittermandelöl, welches sich am Boden der Vorlage als eine schwere Oelschicht absetzt, wird, um es von Blausäure zu befreien, mit einer Lösung von Eisenchlorür und Kalkhydrat geschüttelt und rectificirt. Oder man schüttelt es auch wohl mit einer gesättigten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron und zerlegt die mit kaltem Weingeist gewaschene Krystallmasse von zweifach-schwefligsaurem Bittermandelöl-Natron (s. o.) mit kohlensaurem Natron.

Aqua Amygdalarum amararum.

Das bei der Destillation der bitteren Mandeln mit Wasser übergehende Wasser der Vorlage ist eine Auflösung des Bittermandelöls, welche früher unter dem Namen *Aqua Amygdalarum amarum* häufiger ärztlich angewendet war, wie gegenwärtig. Es enthält natürlich geringe Mengen von Bittermandelöl und Blausäure. Dieselben Bestandtheile enthalten:

Aqua Laurocerasi.

Aqua Laurocerasi, Kirschlorbeerwasser: erhalten durch Destillation der frischen Blätter von Prunus Laurocerasus,

Aqua Cerasorum nigrorum.

Aqua Cerasorum nigrorum, Kirschwasser: erhalten durch Destillation der mit den Kernen zerstossenen wilden Kirschen mit Wasser.

Diese Wasser enthalten Bittermandelöl und Blausäure, weil sie durch Destillation von Amygdalin und Emulsin haltenden Pflanzentheilen gewonnen werden. Indem man ihre medicinische Wirksamkeit nach ihrem Blausäuregehalte beurtheilt, besteht die gewöhnliche Prüfung ihres Werthes in der Ermittelung ihres Blausäuregehaltes, deren Methode weiter unten besprochen wird.

Kirschlorbeeröl, Pfirsichblätteröl, Traubenkirschenöl.

Das Kirschlorbeeröl, Pfirsichblätteröl und das Oel der Traubenkirsche (*Prunus Persica* und *Prunus Padus*) bestehen im Wesentlichen ebenfalls aus Bittermandelöl.

Weitere Derivate des Bittermandelöls.

Bei der Einwirkung verschiedener chemischer Agentien auf Bittermandelöl entstehen ausserdem noch zahlreiche Derivate, für die vorläufig noch keine rationellen Formeln gegeben werden können und die wir daher auch nicht in das System einreihen können. Wir führen hier anhangsweise einige derselben an:

Benzoïn.

Benzoïn: $\text{Ɵ}_{14}H_{12}\text{Θ}_2$. Dieser dem Bittermandelöl polymere Körper ist zuweilen im rohen Bittermandelöl schon enthalten und wird daraus durch Behandlung mit alkoholischer Kalilösung, wobei sich das Benzoïn ausscheidet, erhalten. Aus reinem Bittermandelöl erhält man es in noch völlig räthselhafter Weise, wenn man es mit etwas Cyankalium vermischt stehen lässt.

Glänzende, farb- und geruchlose Krystalle bei 120° C. schmelzend, in höherer Temperatur unzersetzt sublimirend. Unlöslich in Wasser, löslich in heissem Alkohol.

Desoxydirtes Benzoïn: $Є_{14}H_{12}Θ$. Dieser Körper bildet sich bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Benzoïn. — Weisse Krystalle, wenig löslich in kochendem Wasser, löslich in Aether und Alkohol. Schmilzt bei 45° C. Beim Kochen mit weingeistiger Kalilauge verwandelt es sich in Bittermandelöl und Benzoësäure. Desoxydirtes Benzoïn

Hydrobenzoïn: $Є_{14}H_{14}Θ_2$. Entsteht bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Bittermandelöl. — Grosse rhombische Tafeln bei 130° C. schmelzend und bei 300° C. sublimirend. Geht bei der Einwirkung von Salpetersäure in mässiger Wärme in Benzoïn über. Behandelt man es mit stärkerer Salpetersäure, oder mit Chlor, so verwandelt es sich in Hydrobenzoïn.

Benzil: $Є_{14}H_{10}Θ_2$, welches auch bei der Einwirkung von Chlor oder Salpetersäure auf Benzoïn gebildet wird. — Farblose, sechsseitige, bei 92° C. schmelzende Prismen, in höherer Temperatur unzersetzt sublimirend. Bei der Behandlung mit H *in statu nascendi* verwandelt sich das Benzil wieder in Benzoïn. Erwärmt man es mit alkoholischer Kalilösung, so löst es sich mit violettblauer Farbe und geht dann unter Entfärbung der Flüssigkeit in Benzil.

Benzilsäure: $C_{14}H_{12}Θ_3$, über. — Farblose, glänzende, bei 120° C. schmelzende Prismen. Die Säure ist einbasisch und giebt wohlcharakterisirte Salze. Benzilsäure.

Chlorbenzil: $Є_{14}H_{10}Cl_2Θ$. Entsteht bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Benzil. Farblose, durchsichtige, bei 71° C. schmelzende Krystalle, leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit alkoholischer Kalilösung behandelt, liefert es Bittermandelöl und benzoësaures Kali. Chlorbenzil.

Hydrobenzamid: $Є_{21}H_{18}N_2$. Bildet sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Bittermandelöl nach der Formelgleichung: Hydrobenzamid.

$$3(Є_7H_6Θ) + 2NH_3 = Є_{21}H_{18}N_2 + 3H_2Θ.$$

Farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Octaëder, die bei 110° C. schmelzen. Mit Säuren zerfällt es in Ammoniak und Bittermandelöl, durch Alkalien und durch Erhitzen für sich geht es in ein isomeres Alkaloïd: das Amarin, über. Das Amarin bildet in Aether und Alkohol lösliche vierseitige Prismen. Es reagirt alkalisch und verbindet sich mit Säuren zu krystallisirbaren Salzen. Amarin.

Thiobenzaldin: $Є_{21}H_{19}NS_2$. Dieser Körper entspricht dem Thialdin der Acetylreihe und entsteht auch auf analoge Weise durch Behandlung des Bittermandelöls mit Schwefelammonium: $3(Є_7H_6Θ) + NH_3 + 2H_2S = Є_{21}H_{19}NS_2 + 3H_2Θ$. Bei 125° C. schmelzende, farblose Krystallblättchen von widerlichem Geruch. Thiobenzaldin.

Sulfobenzoylhydrür. Sulfobittermandelöl: $Є_7H_6S$, bildet sich beim Vermischen einer weingeistigen Lösung von Bittermandelöl mit Schwefelammonium. Weisses krystallinisches Pulver von unangenehmem Zwiebelgeruch, bei + 90° C. erweichend und bei höherer Temperatur sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzend.

Benzoketon. Benzophenon: $\begin{cases} Є_6 H_5 \\ Є\,Θ \\ Є_6 H_5 \end{cases}$

Benzoketon.

Diese auch wohl Benzon genannte Verbindung ist ein Product der trockenen Destillation des benzoësauren Kalks.

Sie stellt grosse, farblose, aromatisch riechende rhombische Prismen dar, die bei 46° C. schmelzen und bei 315° C. ohne Zersetzung sich verflüchtigen. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Beim Erhitzen mit Natronkalk zerfällt das Benzoketon in benzoësaures Natron und Benzol, durch rauchende Salpetersäure wird es in Dinitrobenzoketon übergeführt. Behandelt man es in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam, so nimmt es 2 At. Wasserstoff auf und verwandelt sich in einen alkoholartigen Körper von der Formel: $Є_{13} H_{12} Θ$: Benzhydrol.

Von besonderem Interesse sind weiterhin nachstehende Benzoësäureabkömmlinge.

Hippursäure.

Hippursäure: $Є_9 H_9 N Θ_3$.

Betrachtungen über die Structur.

Die Hippursäure muss ihrem ganzen Verhalten nach als Amidoessigsäure betrachtet werden, in welcher 1 Atom Wasserstoff durch das einwerthige Radical Benzoyl ersetzt ist:

$$ЄH_2\begin{cases} NH_2 \\ ЄΘ_2H \end{cases} \qquad ЄH_2\begin{cases} NH\,.\,Є_6H_5ЄΘ \\ ЄΘ_2H \end{cases}$$

Amidoessigsäure — Hippursäure

Es ist demnach das Benzoyl der Seitenkette zugehörig. Wollte man diese Säure als eigentliche aromatische Säure auffassen, so könnte ihre Structurformel geschrieben werden:

$$Є_6H_4\begin{cases} ЄH_2ЄΘNH_2 \\ ЄΘ_2H \end{cases}$$

d. h. es stände der Benzolrest der Hippursäure mit zwei Seitenketten in directer Bindung: einer Carboxylgruppe und einem Reste der Amidoessigsäure: $ЄH_2 . ЄΘ_2 . NH_2$, von welchem nur das erste Kohlenstoffatom mit dem Benzolkern in directer Bindung ist, während das zweite der verlängerten Seitenkette angehört. Die Spaltung der Hippursäure in Benzoësäure und Amidoessigsäure ist nach beiden Formeln gleich leicht verständlich.

Eigenschaften.

Grosse, wohlausgebildete, milchweisse, vierseitige Prismen, geruchlos, schwach bitterlich schmeckend, leicht löslich in kochendem Wasser und Weingeist, schwieriger in kaltem Wasser und Aether. Die Lösungen reagiren sauer. Beim Erhitzen schmilzt die Hippursäure zu einem öligen Liquidum, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen zerfällt sie zuerst in Benzoësäure und benzoësaures Ammoniak, dann in Benzonitril (Phenylcyanür), Blausäure und harzartige Producte.

Wird die Hippursäure mit Schwefelsäure, Salzsäure oder anderen Mineralsäuren, oder mit Alkalien gekocht, so spaltet sie sich unter Wasseraufnahme in Benzoësäure und Glycin:

$$\underset{\text{Hippursäure}}{C_9H_9NO_3} + H_2O = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Glycin}}{C_2H_5NO_2}$$

Eine ähnliche Zersetzung erleidet sie durch Fermente in alkalischen Flüssigkeiten, z. B. im faulenden Harn, wobei übrigens das Glycin sehr rasch in Ammoniak und andere Producte umgesetzt wird.

Durch salpetrige Säure wird die Hippursäure in Benzoglycolsäure verwandelt:

$$\underset{\text{Hippursäure}}{C_9H_9NO_3} + HNO_2 = \underset{\text{Benzoglycolsäure}}{C_9H_8O_4} + H_2O + 2N$$

Bei der Behandlung mit Bleisuperoxyd und Wasser liefert die Hippursäure Benzamid, Kohlensäure und Wasser, indem dabei das Glycolyl zerstört wird:

$$\underset{\text{Hippursäure}}{C_9H_9NO_3} + 3O = \underset{\text{Benzamid}}{C_7H_7NO} + 2CO_2 + H_2O$$

Behandelt man Hippursäure mit Natriumamalgam in saurer Lösung, so bilden sich Amidoessigsäure (Glycin) und Benzylalkohol, nebst anderen nicht näher studirten Producten.

Natriumamalgam in stark alkalischer Lösung liefert Hydrobenzursäure: $C_{18}H_{24}N_2O_6$, Hydrobenzylursäure: $C_{16}H_{21}NO_4$ und Glycin.

Die Hydrobenzylursäure zerfällt mit Alkalien bei Luftabschluss gekocht, in Glycin, Benzylalkohol und Hydrobenzoësäure: $C_7H_{10}O_2$.

Die Hippursäure ist eine wohlcharakterisirte einbasische Säure, die mit Basen die hippursauren Salze bildet. Die Salze sind krystallisirbar und meist in Wasser löslich. Aus ihren Lösungen wird durch stärkere Säuren die Hippursäure ausgeschieden. **Hippursaure Salze.**

Hippursaurer Kalk krystallisirt in Säulen oder Blättchen. Scheidet sich aus concentrirtem Kuh- oder Pferdeharn häufig aus. — Hippursaures Silber: $C_9H_8AgNO_3$, bildet farblose, seidenglänzende Nadeln.

Auch ein Hippursäure-Aethyläther ist dargestellt. Er stellt farblose feine Nadeln dar, die in Alkohol löslich sind. Beim Kochen mit wässerigem Ammoniak geht er in Hippuramid: $C_9H_{10}N_2O_2$, über.

Vorkommen. Die Hippursäure ist eine physiologisch sehr interessante Verbindung; sie ist nämlich eines der Producte des thierischen Stoffwechsels und insbesondere des Stoffwechsels der Pflanzenfresser. Sie ist ein Normalbestandtheil des Harns der pflanzenfressenden Säugethiere, vor Allem der Pferde, der Rinder, der Ziegen, des Schafes, des Elephanten etc. Im menschlichen Harn ist sie bei gesunden Individuen und normaler Nahrung nur in geringer Menge vorhanden, allein bei ausschliesslicher Pflanzenkost kommt ihre Menge der im Harn von Pflanzenfressern gleich. Auch im Blute der Pflanzenfresser sowie in den Excrementen von Schildkröten und Schmetterlingen wurde sie nachgewiesen. **Vorkommen.**

Bildung.

Die Hippursäure können wir in unserm Organismus willkürlich erzeugen, wenn wir Benzoësäure geniessen. Diese Säure nimmt im Organismus die Elemente des Glycins auf und erscheint im Harn als Hippursäure wieder. Auch andere Stoffe, wie Bittermandelöl, Zimmtsäure, Chinasäure, verwandeln sich im Organismus in Hippursäure, indem sie primär offenbar zuerst in Benzoësäure übergehen.

Synthese der Hippursäure.

Aber auch auf synthetischem Wege und ausserhalb des Organismus lässt sich Hippursäure gewinnen, wenn man Benzoësäure und Glycin in zugeschmolzenen Röhren auf 160° bis 180° C. erhitzt; ferner durch Behandlung von Benzoylchlorür mit Glycinzink:

$$2\,(C_7H_5\Theta Cl) + \left.\begin{matrix} C_2H_4N\Theta_2 \\ Zn'' \\ C_2H_4N\Theta_2 \end{matrix}\right\} = ZnCl_2 + 2\,(C_9H_9N\Theta_3)$$

2 Mol. Benzoylchlorür Glycinzink 2 Mol. Hippursäure

Man erhält sie ferner durch Einwirkung von Chloressigsäure auf Benzamid nach der Gleichung:

$$C_2H_3Cl\Theta_2 + C_7H_7N\Theta = C_9H_9N\Theta_3 + HCl$$

Chloressigsäure Benzamid Hippursäure

Darstellung.

Die gewöhnlichste Art der Darstellung der Hippursäure besteht darin, frischen Kuhharn, mit Kalkmilch vermischt, einige Minuten lang zu kochen, hierauf zu coliren, rasch auf ein geringes Volumen einzudampfen und aus der eingedampften, hippursauren Kalk enthaltenden Lösung die Hippursäure durch Salzsäure zu fällen. Durch Umkrystallisiren wird sie gereinigt. Nimmt man faulen Pferdeharn, so erhält man nur Benzoësäure.

Substitutionsproducte.

Von Substitutionsproducten sind eine Nitrohippursäure: $C_9\widehat{H_8.(N\Theta_2)}N\Theta_3$, Mono- und Dichlorhippursäure: $C_9\widehat{H_8Cl}N\Theta_3$ und $C_9\widehat{H_7Cl_2}N\Theta_3$, Monobrom- und Jodhippursäure dargestellt. Die Nitrohippursäure erhält man durch Behandlung der Hippursäure mit Salpetersäure und Schwefelsäure in, in Weingeist und Aether leicht löslichen Krystallen. Sie bildet sich auch in unserm Organismus nach dem Genusse von Nitrobenzoësäure. In analoger Weise geht Chlorbenzoësäure im Organismus in Chlorhippursäure über.

Benzoglycolsäure: $C_9H_8\Theta_4$.

Nach Bildungs- und Spaltungsweisen muss die Benzoglycolsäure einen Rest der Glycolsäure und einen solchen der Benzoësäure enthalten und kann als Glycolsäure betrachtet werden, in welcher der Wasserstoff des nicht der Carboxylgruppe zugehörigen Hydroxyls durch Benzoyl: $C_6H_5C\Theta$, vertreten ist. Ihre Structurformel wäre demnach:

$$CH_2\left\{\begin{matrix} \Theta\,(C_6H_5\,C\Theta) \\ C\,\Theta_2H \end{matrix}\right.$$

Benzoglycolsäure.

Farblose Prismen, die in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Die Säure ist natürlich einbasisch und giebt mit Metallen krystallisirbare Salze. Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet sie sich in Benzoësäure und Glycolsäure:

$$CH_2\left\{\begin{matrix} \Theta\,(C_6H_5\,C\Theta) \\ C\,\Theta_2H \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}\Theta = C_6H_5\}C\Theta\,(\Theta H) + CH_2\left\{\begin{matrix} \Theta H \\ C\Theta_2H \end{matrix}\right.$$

Benzoglycolsäure Benzoësäure Glycolsäure

Bildungsweisen.

Man erhält die Benzoglycolsäure beim Erhitzen gleicher Molecüle Glycolsäure und Benzoësäure unter stärkerem Drucke:

$$CH_2\left\{\begin{matrix}OH\\ CO_2H\end{matrix}\right. + C_6H_5\{CO_2H = CH_2\left\{\begin{matrix}O(C_6H_5CO)\\ CO_2H\end{matrix}\right. + H_2O$$

Glycolsäure Benzoësäure Benzoglycolsäure

Ferner beim Einleiten von salpetrigsaurem Gas in eine Lösung von Hippursäure:

$$C_9H_9NO_3 + HNO_2 = C_9H_8O_4 + 2N + H_2O$$

Hippursäure Benzoglycolsäure

Auch durch Einleiten von Chlorgas in eine alkoholische Lösung der Hippursäure kann sie dargestellt werden.

Theoretisch interessant ist endlich ihre Bildung bei der Behandlung von Monochloressigäther mit benzoësaurem Kalium:

$$CH_2\left\{\begin{matrix}Cl\\ CO_2C_2H_5\end{matrix}\right. + C_6H_5\}CO_2K = CH_2\left\{\begin{matrix}O(C_6H_5CO)\\ CO_2C_2H_5\end{matrix}\right. + KCl$$

Monochloressigäther Benzoësaures Kalium Benzoglycolsäureäther

Benzomilchsäure: $C_{10}H_{10}O_4$.

Dieser Homologe der Benzoglycolsäure leitet sich von der Milchsäure durch Vertretung des Wasserstoffatoms des nicht der Carboxylgruppe zugehörigen Hydroxyls durch Benzoyl ab. Die Structurformel der Benzomilchsäure ist daher:

$$\left\{\begin{matrix}CH\left\{\begin{matrix}O(C_6H_5CO)\\ CO_2H\end{matrix}\right.\\ CH_3\end{matrix}\right.$$

Diese Säure wird synthetisch beim Erhitzen von Benzoësäure und Milchsäure erhalten, unter Austritt von 1 Mol. Wasser:

$$C_3H_6O_3 + C_7H_6O_2 = C_{10}H_{10}O_4 + H_2O$$

Milchsäure Benzoësäure Benzomilchsäure

Benzomilchsäure

Farblose glänzende Krystalle, die schwer in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Sie ist leicht schmelzbar, zersetzt sich aber bei stärkerem Erhitzen. Ihre Salze sind den benzoësauren Salzen sehr ähnlich.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet sie sich in Benzoësäure und Milchsäure:

$$C_{10}H_{10}O_4 + H_2O = C_7H_6O_2 + C_3H_6O_3$$

Chlor- und Nitroderivate der Benzoësäure.

Chlor- und Nitroderivate der Benzoësäure und ihrer Abkömmlinge.

Dieselben sind ausserordentlich zahlreich und vielfach vom rein theoretischen Standpunkte interessant. Da aber die dabei stattfindenden Verhältnisse meist sehr complicirter Natur und für den Anfänger, namentlich auch wegen der sehr unglücklichen Nomenclatur geradezu verwirrend sind, so beschränken wir uns darauf, nur die direct

von der Benzoësäure abstammenden Substitutionsderivate etwas näher ins Auge zu fassen.

Wenn man Benzoësäure mit Chlorgas oder mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt, erhält man

Chlorbenzoësäure.

Chlorbenzoësäure: $\Theta_7 H_5 Cl \Theta_2$, in kaltem Wasser schwer lösliche, bei 153° schmelzende Krystalle.

Eine Säure von gleicher Zusammensetzung erhält man aber aus der weiter unten zu beschreibenden Salicylsäure, bei der Destillation ihrer Natronsalze mit Phosphorchlorid und Kochen des erhaltenen Productes mit Wasser. Diese Säure aber schmilzt bereits in kochendem Wasser, für sich bei 137° und geht beim Kochen mit Alkalien wieder in Salicylsäure über. Sie ist demnach der eigentlichen Chlorbenzoësäure nur isomer. Man hat sie Chlorsalylsäure genannt. Behandelt man sie aber mit Wasser und Natriumamalgam, so geht sie in Benzoësäure über.

Chlorsalylsäure.

Noch eine dritte Säure von der Formel $\Theta_7 H_5 Cl \Theta_2$ kann erhalten werden, aber ebenfalls nicht aus der Benzoësäure selbst, sondern aus einer Nitrodracylsäure genannten Säure. Diese Säure bildet bei 237° erst schmelzende Krystallschuppen. Sie ist also weder mit der wahren Chlorbenzoësäure, noch mit der Chlorsalylsäure identisch, vielmehr beiden nur isomer. Man nennt sie Chlordracylsäure. Auch sie aber geht bei der Behandlung mit Wasserstoff *in statu nascendi* in Benzoësäure über.

Chlordracylsäure.

Dieselben Verhältnisse wiederholen sich bei den Nitroderivaten.

Kocht man Benzoësäure mit rauchender Salpetersäure oder behandelt man sie mit einem Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure, so erhält man

Nitrobenzoësäure.

Nitrobenzoësäure: $\Theta_7 H_5 (N \Theta_2) \Theta_2$, in weissen, bei 127° schmelzenden Krystallnadeln, die bei noch höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. In den Lösungsverhältnissen gleicht sie der Benzoësäure, ist aber eine stärkere Säure wie diese und treibt sie aus ihren Salzen aus. Sie liefert krystallisirbare, leicht lösliche Salze. Durch Behandlung mit gewissen Reductionsmittteln (H *in statu nascendi*) geht sie in

Azobenzoësäure und Hydrazobenzoësäure.

Azobenzoësäure: $\Theta_{14} H_{10} N_2 \Theta_4$, über, welche sich ihrerseits bei weiterer Behandlung mit Reductionsmitteln in Hydrazobenzoësäure verwandelt: $\Theta_{14} H_{12} N_2 \Theta_4$. Beide Verbindungen sind die Analoga des Azobenzols und Hydrazobenzols. Ihre Constitution kann ebenso gedeutet werden. In beiden verankern zwei N-Atome zwei Benzoësäurereste.

Paranitrobenzoësäure.

Es ist aber noch eine zweite Säure von der Formel der Nitrobenzoësäure bekannt. Man erhält sie beim Kochen von Toluol (Methylbenzol) mit starker Salpetersäure. Sie bildet erst bei 240° schmelzende Krystallblättchen, ist viel schwerer löslich in Wasser wie die wahre Nitrobenzoë-

Digitized by Google

säure und zeigt auch Abweichungen in den Eigenschaften ihrer Salze. Mit Wasserstoff *in statu nascendi* liefert sie wie die wahre Nitrobenzoësäure Azo- und Hydrazoderivate, die ebenfalls wieder abweichende Eigenschaften zeigen. Man hat diese Säure Paranitrobenzoësäure, oder auch wohl Nitrodracylsäure genannt.

Die Theorie der chemischen Structur giebt über die Ursache dieser Isomerien genügenden Aufschluss. Wenn im Benzol C_6H_6 ein Atom Wasserstoff durch Chlor, Brom, Jod, Nitroyl u. s. w. ersetzt wird, so ist es gleichgültig, welches dieses Wasserstoffatom ist, da alle gleichwerthig und gegen den Kohlenstoffkern gleichgestellt sind. Dasselbe gilt für die 1 At. H ersetzende Carboxylgruppe. Man kennt daher auch nur ein Chlor-, Brom-, Nitrobenzol, man kennt nur eine Benzoësäure. Ursache dieser Isomerien.

Ist aber eine Carboxylgruppe bereits zugegen und es findet Substitution eines weiteren Wasserstoffatoms durch Cl, NO_2 u. s. w. statt, so kann diese Substitution an einem der Carboxylgruppe benachbarten, oder an einem davon entfernteren Wasserstoffatom geschehen und dadurch eine Veränderung der Structur und mithin auch der Eigenschaften bedingt werden. Es kann hier auf vorausgegangene Betrachtungen dieser Art verwiesen werden. Vgl. Seite 449 und 478.

Dinitrobenzoësäure: $C_7H_4(NO_2)_2O_2$. Dieses Substitutionsproduct erhält man bei der Behandlung von Benzoësäure mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure. Sie verhält sich der Nitrobenzoësäure ähnlich und liefert meist gelb gefärbte Salze. Dinitrobenzoësäure.

Auch das Bittermandelöl liefert Substitutionsderivate. So giebt es mit rauchender Salpetersäure Nitrobittermandelöl: $C_7H_5(NO_2)O$. Destillirt man ein Gemenge von Bittermandelöl und Phosphorchlorid, so erhält man eine Verbindung von der Formel $C_7H_6Cl_2$, welche demnach dem Bichlortoluol gleich zusammengesetzt ist. Sie ist aber damit nur isomer und aus dem Bittermandelöl durch Substitution von O'' durch Cl_2 entstanden. C_7H_6 verhält sich demnach in dieser Verbindung wie ein zweiatomiges Radical. Nennen wir dieses Radical C_7H_6'', Benzylen, so ist der passende Name für diese Verbindung Benzylenchlorür, während man sie höchst unpassend Chlorbenzol genannt hat. Nitrobittermandelöl. Benzylenchlorür.

Behandelt man das Benzylenchlorür mit essigsaurem Silber, so erhält man Essigsäure-Benzylenäther nach der Formelgleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_7H_6'' \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ Ag \end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix} C_7H_6'' \\ (C_2H_3O')_2 \end{matrix}\right\}O + \left\{\begin{matrix} Ag_2 \\ Cl_2 \end{matrix}\right.$$

Benzylenchlorür — 2 Mol. essigsaures Silber — Essigsäure-Benzylenäther

Kali erzeugt aus dem Aether wieder Bittermandelöl.

Sulfonsäuren der Benzoësäure.

Wenn von den Wasserstoffatomen des Benzolrestes der Benzoësäure und ihrer Abkömmlinge, eines oder mehrere durch den Schwefelsäurerest SO_3H ersetzt werden, so entstehen der Theorie nach Sulfon- Benzoësulfonsäuren.

Digitized by Google

säuren, welche neben der Carboxylgruppe der Benzoësäure, noch einen oder mehrere Schwefelsäurereste enthalten werden. In der That kennt man eine

Benzoëschwefelsäure: (Benzoëmonosulfonsäure) $C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\SO_3H\end{cases}$.

Diese Sulfonsäure entsteht direct bei der Behandlung von Benzoësäure mit Schwefelsäureanhydrid. Man verdünnt die Mischung beider Säuren mit Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Baryt und erhält durch Zerlegung des Barytsalzes die freie Säure in zerfliesslichen Krystallen. Die Säure ist zweibasisch und liefert mit 2 At. Metall neutrale, leicht lösliche, mit 1 At. Metall saure Salze, die meist schwieriger löslich sind.

Toluylsäure.

$$\left.\begin{matrix}C_8H_7O'\\H\end{matrix}\right\}O \qquad\qquad C_6H_4\begin{cases}CH_3\\COOH\end{cases}$$

Typenformel. Structurformel.

Eigenschaften.

Die Toluylsäure krystallisirt in feinen weissen Nadeln und ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Beim Erwärmen über 100° schmilzt sie und sublimirt in höherer Temperatur unzersetzt.

Bei der Destillation mit überschüssigem Kalk liefert sie Toluol:

$$\underset{\text{Toluylsäure}}{C_8H_8O_2} + Ca''O = \underset{\text{Toluol}}{C_7H_8} + Ca''CO_3$$

Geht im thierischen Organismus in Tolursäure über.

Im thierischen Organismus verwandelt sie sich in die der Hippursäure homologe Tolursäure: $C_{10}H_{11}NO_3$ (Toluamidoessigsäure). Durch concentrirte Salpetersäure geht sie in Nitrotoluylsäure, dann in Terephtalsäure über:

$$\underset{\text{Toluylsäure}}{C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CO_2H\end{cases}} + 3\,O = \underset{\text{Terephtalsäure}}{C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases}} + H_2O$$

Mit Basen giebt sie die toluylsauren Salze, die meist krystallisirbar und in Wasser löslich sind.

Bildungsweisen.

Die wichtigeren Bildungsweisen der Toluylsäure sind folgende:

1. Man kocht Xylol (Dimethylbenzol) mit mässig verdünnter Salpetersäure:

$$\underset{\text{Xylol}}{C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}} + 3\,O = \underset{\text{Toluylsäure}}{C_4H_4\begin{cases}CH_3\\CO_2H\end{cases}} + H_2O$$

2. Man behandelt Cymol mit kochender Salpetersäure:

$$\underset{\text{Cymol}}{C_{10}H_{14}} + 8\,O = \underset{\text{Toluylsäure}}{C_8H_8O_2} + \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2O_4} + 2\,H_2O$$

3. Man behandelt Monobromtoluol mit Natrium und Kohlensäure:

$$\underset{\text{Bromtoluol}}{C_6H_4Br\{CH_3} + 2\,Na + CO_2 = \underset{\text{Toluylsaures Natrium}}{C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CO_2Na\end{cases}} + NaBr$$

Aldehyd der Toluylsäure: $\left.\begin{matrix}C_8H_7\Theta'\\H\end{matrix}\right\}$ oder $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\C\Theta H\end{matrix}\right.$,

Aldehyd der Toluylsäure.

wird bei der Destillation eines Gemenges von toluylsaurem und ameisensaurem Kalk, als eine bei 204° siedende ölige Flüssigkeit erhalten, die sich im Allgemeinen dem Bittermandelöl analog verhält und sich namentlich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallisirenden Doppelverbindungen vereinigt. Durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht es in Tolylalkohol über.

Alphatoluylsäure: $C_6H_5\{CH_2C\Theta_2H$.

Alphatoluylsäure.

Die Isomerie der Toluylsäure und der Alphatoluylsäure ist unschwer zu erklären. In der Toluylsäure ist die Carboxylgruppe direct mit dem Benzolrest verbunden, und ausserdem noch eine Methylseitenkette ebenfalls direct an den Benzolrest gelagert. In der Alphatoluylsäure dagegen ist nur eine verlängerte Seitenkette vorhanden und die Carboxylgruppe nicht direct an den Benzolrest gebunden, sondern selbst Glied der Seitenkette. Der Kohlenstoff der Carboxylgruppe ist an einen Methylrest mit einer Verwandtschaftseinheit gelagert.

Bildung.

Die Bildung der Alphatoluylsäure lässt diese Structur nicht bezweifeln. Man erhält nämlich die Alphatoluylsäure aus dem Benzylchlorür (vgl. S. 483), indem man dieses mit Cyankalium behandelt und das so erhaltene Benzylcyanür mit Kalilauge kocht:

$$\underset{\text{Benzylchlorür}}{C_6H_5\{CH_2Cl} + KCN = \underset{\text{Benzylcyanür}}{C_6H_5\{CH_2CN} + KCl$$

$$\underset{\text{Benzylcyanür}}{C_6H_5\{CH_2CN} + 2H_2\Theta = \underset{\text{Alphatoluylsäure}}{C_6H_5\{CH_2C\Theta_2H} + NH_3$$

Man erhält ferner Alphatoluylsäure aus der Mandelsäure (vgl. weiter unten), deren Structur durch die nachstehende Formel ausgedrückt wird:

$$C_6H_5\{CH\Theta HC\Theta_2H$$

bei der Behandlung mit Jodwasserstoff nach der Formelgleichung:

$$\underset{\text{Mandelsäure}}{C_6H_5\{CH\Theta HC\Theta_2H} + 2HJ = \underset{\text{Alphatoluylsäure}}{C_6H_5\{CH_2C\Theta_2H} + H_2\Theta + 2J$$

Indem daher der Sauerstoff des an ein, nicht dem Benzolrest selbst angehöriges Kohlenstoffatom, angelagerten Hydroxyls weggenommen wird, resultirt Alphatoluylsäure.

Auch durch Kochen der weiter unten zu beschreibenden Vulpinsäure mit Baryt entsteht Alphatoluylsäure.

Eigenschaften.

Die Alphatoluylsäure bildet farblose breite Blätter, welche schon bei 76,5° schmelzen und bei 265° sieden. Sie ist löslich in kochendem Wasser, in Alkohol und in Aether. Bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln liefert sie Bittermandelöl und Kohlensäure, während die Toluylsäure unter gleicher Behandlung sich in Terephtalsäure verwandelt.

Säuren von der Formel $C_9H_{10}O_2$.

Alphaxylylsäure: $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_2CO_2H\end{cases}$.

Alphaxylylsäure.

Diese Säure wird in analoger Weise, wie die ihr wirklich homologe Alphatoluylsäure erhalten, durch Kochen nämlich des aus dem Tolylchlorür erhaltenen Tolylcyanürs mit Kalilauge:

$$\underset{\text{Tolylcyanür}}{C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_2CN\end{cases}} + 2H_2O = \underset{\text{Alphaxylylsäure}}{C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_2CO_2H\end{cases}} + NH_3$$

Atlasglänzende, weisse, breite Nadeln, die bei 42° schmelzen. Verhältnissmässig leicht löslich in Wasser. Ihre Salze sind krystallisirbar und leicht löslich, aber noch wenig untersucht.

Xylylsäure: $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CO_2H\end{cases}$.

Xylylsäure.

Diese Säure erhält man auf zweierlei Weise:

1. Bei der Oxydation des Cumols (Trimethylbenzol) aus Steinkohlentheer mit Salpetersäure nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Cumol}}{C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}} + 3O = \underset{\text{Xylylsäure}}{C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CO_2H\end{cases}} + H_2O.$$

2. Synthetisch durch Behandlung von Bromxylol mit Natrium und Kohlensäure:

$$\underset{\text{Bromxylol}}{C_6H_3Br\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}} + 2Na + CO_2 = \underset{\text{Xylylsaures Natrium}}{C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CO_2Na\end{cases}} + NaBr$$

Diese Bildungsweisen lassen über ihre Structur keinen Zweifel.

Weisse bei 103° schmelzende Krystallnadeln, bei 273° siedend. Löslich in kochendem Wasser, Alkohol und Aether. Ihre Salze sind wenig untersucht.

Mesitylensäure: $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CO_2H\end{cases}$.

Mesitylensäure.

Diese Säure erhält man aus dem Mesitylol (Mesitylen) bei der Behandlung mit Salpetersäure nach derselben Formelgleichung, wie sie bei der Xylylsäure gegeben ist.

Die Structur beider Säuren ist die gleiche und die Isomerie gründet sich, wie bei den beiden Trimethylbenzolen, auf die verschiedene Vertheilung der Methyle und des Carboxyls am Benzolkern.

Die Mesitylensäure krystallisirt aus der Lösung in Alkohol in wohlausgebildeten Krystallen des monoklinometrischen Systems. Beim Ver-

mischen der heissen alkoholischen Lösung mit Wasser scheidet sie sich beim Erkalten in, jenen der Benzoësäure täuschend ähnlichen Formen aus. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei 166° und sublimirt unzersetzt theilweise bei einer noch unter ihrem Schmelzpunkt liegenden Temperatur. Ihre Salze sind noch wenig untersucht.

Bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure verwandelt sich die Mesitylensäure in Nitromesitylensäure: $C_9H_9(NO_2)O_2$, bei der Oxydation mit Chromsäure in Mesidinsäure und Trimesinsäure (s. weiter unten).

Aethylbenzoësäure: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\ CO_2H\end{matrix}\right.$.

Diese Säure entsteht aus dem synthetisch dargestellten Diäthylbenzol beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure nach der Gleichung: **Aethylbenzoësäure.**

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\right. + 6O = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\ CO_2H\end{matrix}\right. + CO_2 + 2H_2O$$

Diäthylbenzol — Aethylbenzoësäure

Abstammung und Bildungsweise lässt über ihre Structur keinen Zweifel.

Die Aethylbenzoësäure krystallisirt aus der heiss gesättigten wässerigen Lösung, die sich beim Erkalten erst trübt, in der Benzoësäure sehr ähnlichen Formen. In wenig kochendem Wasser schmilzt sie zu einem klaren Oele. Sie ist weniger löslich in kochendem Wasser wie die Benzoësäure, leicht löslich in Alkohol, schmilzt bei 110° bis 111° und sublimirt unzersetzt schon bei niedrigerer Temperatur. Ihre Salze sind grösstentheils löslich. Bei fortgesetzter Oxydation liefert die Aethylbenzoësäure Terephtalsäure:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\ CO_2H\end{matrix}\right. + 6O = C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO_2H\\ CO_2H\end{matrix}\right. + CO_2 + 2H_2O$$

Aethylbenzoësäure — Terephtalsäure

Homotoluylsäure: $C_6H_5\{CH_2CH_2CO_2H$.
(Hydrozimmtsäure)

Diese Säure wird aus der Zimmtsäure bei der Behandlung derselben mit Natriumamalgam und Wasser nach der Gleichung: **Homotoluylsäure.**

$$C_9H_8O_2 + 2H = C_9H_{10}O_2$$

Zimmtsäure — Hydrozimmtsäure

erhalten.

Auch aus Zimmtsäuredibromid: $C_9H_8O_2Br_2$, erhält man sie mittelst Natriumamalgam:

$$C_9H_8O_2Br_2 + H_4 = 2HBr + C_9H_{10}O_2.$$

Grosse farblose glänzende Krystallblätter, die schon bei 47° zu einem farblosen Oele schmelzen, welches bei 280° siedet. Sie löst sich nicht in kaltem Wasser, wohl aber in kochendem, sowie in Alkohol und Aether.

Digitized by Google

Oxydirende Agentien führen sie in Kohlensäure und Bittermandelöl, oder in Benzoësäure über. Hieraus, sowie aus ihrer Abstammung aus der unten zu beschreibenden Zimmtsäure folgt, dass die Hydrozimmtsäure nicht der Toluylsäure, sondern der Alphatoluylsäure und Alphaxylylsäure wirklich homolog ist. Beim Erhitzen in Bromdampf bis auf 160° verwandelt sich die Hydrozimmtsäure wieder in Zimmtsäure:

Ist der Alphatoluylsäure homolog.

$$C_9H_{10}O_2 + 2\,Br = 2\,HBr + C_9H_8O_2$$

Cuminsäure.

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11}O' \\ H \end{matrix}\right\}O$$

Typenformel.

Structurformel unbekannt.

Cuminsäure.

Diese Säure ist bis nun nur aus ihrem Aldehyd: dem Cuminol (s. unten) dargestellt, indem man selbes mit schmelzendem Kali behandelt, wobei sich cuminsaures Kali und Cuminalkohol bilden:

$$\underset{\text{Cuminol}}{C_{10}H_{12}O} + KHO = \underset{\text{cuminsaures Kalium}}{C_{10}H_{11}KO_2} + \underset{\text{Cuminalkohol}}{C_{10}H_{14}O}$$

Aus der wässerigen Lösung fällt man die Cuminsäure durch Salzsäure.

Farblose Nadeln und Blättchen, bei 113° schmelzend, bei höherer Temperatur unzersetzt sublimirend, in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Die cuminsauren Salze sind zum Theil krystallisirbar und in Wasser löslich.

Bei der Destillation mit Kalk zerfällt die Cuminsäure in Cumol und Kohlensäure:

$$C_{10}H_{12}O_2 = CO_2 + C_9H_{12}$$

Bei der Oxydation mit Chromsäure scheint sie Insolinsäure: $C_9H_8O_4$ und Terephtalsäure: $C_8H_6O_4$, zu liefern. Die Bildung beider Säuren setzt die Abspaltung von Kohlenstoff voraus.

Ueber die Structur der Cuminsäure lässt sich vorläufig nichts aussagen.

Aldehyd der Cuminsäure. Cuminol: $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11}O' \\ H \end{matrix}\right\}$.

Das Cuminol ist ein Bestandtheil und zwar der sauerstoffhaltige, des Römisch-Kümmelöls, des flüchtigen Oels von *Cuminum Cyminum*, welches ausserdem noch Cymol enthält.

Man stellt das Cuminol aus dem Römisch-Kümmelöl dar, indem man letzteres mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron schüttelt, und das sich in Krystallen abscheidende schwefligsaure Cuminaldehyd-Natron durch kohlensaures Natron zerlegt.

Angenehm aromatisch riechende, scharf und brennend schmeckende ölige Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Siedet erst bei 320°, geht aber bei der Destillation mit Wasser mit den Wasserdämpfen über. Giebt mit sauren schwefligsauren Alkalien krystallisirte Verbindungen, geht durch Wasserstoff *in statu nascendi* in Cuminalkohol, durch oxydirende Agentien in Cuminsäure über. Verhält sich demnach völlig wie ein Aldehyd. Cuminol.

Bei der Behandlung mit Alkalien liefert es Cuminsäure und Cuminalkohol (vgl. v. S.).

Von Derivaten der Cuminsäure kennt man weiterhin das Anhydrid, das Chlorür, das Amid und einige noch sehr unvollkommen gekannte Chlor-, Brom- und Nitroderivate.

Homocuminsäure.

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_{11}H_{13}\Theta' \\ H\end{matrix}\right\}\Theta \qquad\qquad \text{Є}_6H_4\left\{\begin{matrix}\text{Є}_3H_7 \\ \text{Є}H_2\text{Є}\Theta_2H\end{matrix}\right. ?$$

Typenformel. Structurformel.

Man erhielt diese Säure bisher nur auf synthetischem und zwar auf demselben Wege, der zur Synthese der Alphatoluylsäure und der Alphaxylylsäure geführt hat, nämlich durch Behandlung von Cymylcyanür: $\text{Є}_{10}H_{13}$, $\text{Є}N$, mit Kalilauge in der Wärme. Ist das Cymol aus Steinkohlentheer, wie es wahrscheinlich, wirklich Methylpropylbenzol, so ist die Formel des Cymylcyanürs $\text{Є}_6H_4\left\{\begin{matrix}\text{Є}_3H_7 \\ \text{Є}H_2\text{Є}N\end{matrix}\right.$, und die Bildung der Säure erfolgt dann nach der Gleichung: Homocuminsäure.

$$\underbrace{\text{Є}_6H_4\left\{\begin{matrix}\text{Є}_3H_7 \\ \text{Є}H_2\text{Є}N\end{matrix}\right.}_{\text{Cymylcyanür}} + 2\,H_2\Theta = \underbrace{\text{Є}_6H_4\left\{\begin{matrix}\text{Є}_3H_7 \\ \text{Є}H_2\text{Є}\Theta_2H\end{matrix}\right.}_{\text{Homocuminsäure}} + NH_3$$

Unter dieser Voraussetzung käme der Homocuminsäure die oben in der Formel ausgedrückte Structur zu.

Nadelförmige, bei 52° C. zu einem farblosen, krystallinisch erstarrenden Oele schmelzende Krystalle. Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in kaltem, mehr in kochendem Wasser. Scheidet sich beim Erkalten ihrer wässerigen Lösung in öligen Tropfen aus, die später krystallinisch erstarren. Röthet Lackmus.

Auch der niedrige Schmelzpunkt der Säure spricht für die Homologie mit der Alphatoluylsäure.

Wasserstoffärmere Säuren von der allgemeinen Formel:

$$\text{Є}_nH_{2n-10}\Theta_2.$$

Aus dieser Reihe kennt man nur drei isomere Säuren von der Formel:

$$\text{Є}_9H_8\Theta_2,$$

nämlich **Zimmtsäure**, **Atropasäure**, **Isoatropasäure**. Von ihnen ist nur die erste genauer studirt.

Zimmtsäure.

$$\left.\begin{matrix} C_9H_7O' \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad\qquad C_6H_5\{C_2H_2COOH$$

Typenformel. — Structurformel.

Structur derselben.

Obige Structurformel ist keine ganz auflösende, denn sie drückt die Bindung von C_2H_2 nicht aus; sie sagt aber so viel, als sich über die Structur der Zimmtsäure überhaupt mit einiger Bestimmtheit sagen lässt, nämlich dass in der Zimmtsäure nur eine Seitenkette enthalten ist, welche ein Carboxyl enthält, so wie dass diese Seitenkette einen Rest der Acrylsäure: $C_3H_4O_2$, darstellt: $C_3H_4O_2 - H = C_3H_3O_2$. So wie man die Homotoluylsäure als Phenylpropionsäure auffassen kann, so kann man die Zimmtsäure als Phenylacrylsäure: $C_6H_5\{C_3H_3O_2$, betrachten, als Acrylsäure, welche einen Benzolrest C_6H_5 mit sich führt. Für diese Auffassung spricht das ganze genau studirte Verhalten der Zimmtsäure. Die Zimmtsäure verhält sich in der That den Säuren der Oelsäuregruppe völlig analog. Sie verbindet sich direct mit 1 Mol. Wasserstoff, mit 1 Mol. Brom, gehört demnach ebenso wie die Säuren der Oelsäuregruppe zu den ungesättigten, sogenannten lückenhaften Verbindungen; sie verhält sich, wie wir sogleich sehen werden, auch in anderen Beziehungen den Säuren der Oelsäurereihe sehr ähnlich. Sie steht nämlich zu den Säuren der Benzoësäurereihe in derselben Beziehung, wie die Säuren der Oelsäurereihe zu den fetten Säuren.

Wie bei den Säuren der Oelsäurereihe wird auch hier die Frage angeregt, ob freie Affinitäten in Verbindungen überhaupt anzunehmen sind. Je nachdem man dieses annimmt, oder in Abrede stellt, erhält man folgende mögliche Bindungsweisen der Gruppe C_2H_2 der Seitenkette. Bei der Annahme ungesättigter Verwandtschaftseinheiten:

$$\text{I.}\ \left\{\begin{matrix} CH\,. \\ CH\,. \end{matrix}\right. \qquad\qquad \text{II.}\ \left\{\begin{matrix} CH_2 \\ C\,.\,. \end{matrix}\right.$$

Bei der Negirung freier Affinitäten in den Molekülen von Verbindungen:

$$\text{III.}\ \left\{\begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix}\right.$$

graphisch

In neuester Zeit sind mehrere die Formel III. stützende experimentelle Gründe beigebracht.

Eigenschaften.

Die Zimmtsäure stellt farblose, rhombische Prismen dar, die bei 137° schmelzen, in kaltem Wasser wenig löslich sind, sich aber leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether lösen. Bei 290° kocht sie unter partieller Zersetzung. Bei vorsichtigem Erhitzen unter dieser Temperatur lässt sie sich unzersetzt sublimiren. Mit einem Oxydationsgemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure erwärmt, liefert sie Bittermandelöl und Kohlensäure nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Zimmtsäure}}{C_9H_8O_2} + 4\,O = 2\,CO_2 + \underset{\text{Benzaldehyd}}{C_7H_6O} + H_2O$$

Bleisuperoxyd verwandelt sie ebenfalls in Bittermandelöl und Benzoësäure, ebenso verdünnte Salpetersäure.

Bei der Behandlung mit concentrirter Salpetersäure dagegen liefert sie Nitrozimmtsäure: $C_8H_7(NO_2)O_2$, die durch längeres Kochen mit Salpetersäure in Nitrobenzoësäure übergeht.

Umsetzungen der Zimmtsäure.

Bei der Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat liefert sie unter Wasserstoffgasentwickelung Benzoësäure und Essigsäure nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Zimmtsäure}}{C_9H_8O_2} + 2H_2O = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2} + 2H$$

Bei der Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser nimmt sie 1 Mol. Wasserstoff auf und verwandelt sich in Hydrozimmtsäure oder Homotoluylsäure nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Zimmtsäure}}{C_9H_8O_2} + 2H = \underset{\text{Hydrozimmtsäure}}{C_{10}H_{10}O_2}$$

Ebenso giebt sie mit Brom das Additionsproduct $C_9H_8O_2Br_2$ Dibromhydrozimmtsäure oder Phenyldibrompropionsäure.

In allen diesen Beziehungen gleicht sie vollkommen den Säuren der Acrylsäurereihe. Behandelt man Dibromhydrozimmtsäure mit Natriumamalgam und Wasser, so liefert sie Hydrozimmtsäure:

$$\underset{\text{Dibromhydrozimmtsäure}}{C_9H_8O_2Br_2} + 4H = \underset{\text{Hydrozimmtsäure}}{C_9H_{10}O_2} + 2HBr$$

Bei der Einwirkung von unterchloriger Säure addirt sich diese ($HClO$) zum Molekül der Zimmtsäure und man erhält Phenylchlormilchsäure: $C_9H_9ClO_3$, welche sich durch Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser in Phenylmilchsäure: $C_9H_{10}O_3$, umsetzt:

$$\underset{\text{Zimmtsäure}}{C_9H_8O_2} + HClO = \underset{\text{Phenylchlormilchsäure}}{C_9H_9ClO_3}$$

$$\underset{\text{Phenylchlormilchsäure}}{C_9H_9ClO_3} + 2H = \underset{\text{Phenylmilchsäure}}{C_9H_{10}O_3} + HCl$$

Bei der Einwirkung von Alkalien wird der Phenylchlormilchsäure HCl entzogen und es entsteht Phenyloxyacrylsäure:

$$\underset{\text{Phenylchlormilchsäure}}{C_9H_9ClO_3} - HCl = \underset{\text{Phenyloxyacrylsäure}}{C_9H_8O_3}$$

Wenn Dibromhydrozimmtsäure, das Additionsproduct der Einwirkung von Brom auf Zimmtsäure, mit weingeistiger Kalilösung behandelt wird, so erhält man zwei isomere Monobromzimmtsäuren: $C_8H_7BrO_2$ α-, und β-Monobromzimmtsäure nach der Gleichung:

$$C_8H_8Br_2O_2 - HBr = C_8H_7BrO_2$$

α-Monobromzimmtsäure mit alkoholischer Kalilösung behandelt, liefert eine noch wasserstoffärmere Säure: die Phenylpropiol-

säure: $C_8H_6O_2$, nach der Gleichung: $C_8H_7BrO_2 - HBr = C_8H_6O_2$, die übrigens noch wenig studirt ist.

Die **Phenylpropiolsäure** steht zur **Phenylpropionsäure** (Hydrozimmtsäure) in derselben Beziehung wie die **Stearolsäure** (vgl. S. 269) zur **Stearinsäure**.

Mit Basen bildet die Zimmtsäure die zimmtsauren Salze, von welchen die mit alkalischer Basis in Wasser leicht löslich sind.

Vorkommen.

Die Zimmtsäure ist im flüssigen Storax (neben **Styrol** C_8H_8), im Perubalsam, im Tolubalsam, in altem Zimmtöl und zuweilen im Benzoëharz enthalten; sie bildet sich ferner durch Oxydation ihres Aldehyds: des Zimmtöls und des Styrylalkohols (vgl. S. 486).

Man erhält sie am besten aus dem Storax, indem man denselben mit kohlensaurem Natron auskocht, die Lösung filtrirt und durch Salzsäure die Zimmtsäure ausfällt. Durch Umkrystallisiren wird sie gereinigt.

Synthetische Darstellung.

Auf synthetischem Wege lässt sich künstlich die Zimmtsäure durch längeres Erhitzen von äquivalenten Mengen von Chloracetyl und Bittermandelöl (Benzoësäurealdehyd) in zugeschmolzenen Glasröhren darstellen:

$$\underset{\text{Bittermandelöl}}{C_7H_6O} + \underset{\text{Acetylchlorür}}{C_2H_3OCl} = \underset{\text{Zimmtsäure}}{C_9H_8O_2} + HCl$$

Zimmtsäure-Styryläther (**Styracin**): $C_6H_5\{C_2H_2CO_2(C_9H_9)$ oder $\left.\begin{matrix}C_9H_7O'\\C_9H_9'\end{matrix}\right\}O$.

Styracin.

Büschelförmig vereinigte, farblose Krystallnadeln, ohne Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem Alkohol und in Aether. Schmilzt bei 44°C.

Liefert mit Kalilauge destillirt zimmtsaures Kali und Styrylalkohol, mit Chromsäure oder Salpetersäure behandelt, **Bittermandelöl** und **Benzoësäure**.

Ist im Storax enthalten.

Der Zimmtsäurestyryläther oder das **Styracin** ist im **flüssigen Storax**, einem in den Handel kommenden Balsame, enthalten, der wahrscheinlich aus Altingia-Arten (*Altingia excelsa*) gewonnen wird, aber ausserdem noch freie Zimmtsäure und Styrol enthält. Auch im **Perubalsam**, aus dem Saft von *Myroxylon peruiferum* gewonnen, ist Styracin enthalten.

Man erhält aus dem flüssigen Storax das Styracin, indem man ihn mit kohlensaurem Natron auskocht, den Rückstand mit kaltem Alkohol behandelt und hierauf denselben mit heissem Alkohol auszieht, woraus beim Erkalten das Styracin krystallisirt.

Aldehyd der Zimmtsäure (**Zimmtöl**): $C_6H_5\{C_2H_2COH$ oder $\left.\begin{matrix}C_9H_7O'\\H\end{matrix}\right\}$.

Zimmtöl, Aldehyd der Zimmtsäure.

Dieser Aldehyd bildet den Hauptbestandtheil des **ätherischen Zimmtöls**: *Oleum Cinnamomi* und *Oleum Cassiae aethereum*, die durch Destillation der Rinde von *Laurus Cinnamomum* und der Rinde und Blüthen von *Laurus Cassia* mit Wasser gewonnen werden. Das Zimmtöl

Digitized by Google

ist farblos, dunkelt aber an der Luft bald nach, riecht penetrant nach Zimmt, verharzt an der Luft allmählich und siedet zwischen 220° bis 225° C. Es ist ein Ozonträger.

Concentrirte Salpetersäure giebt damit eine krystallisirbare Verbindung; beim Kochen damit liefert es Bittermandelöl und Benzoësäure.

Ausser Cinnamylhydrür enthält das Zimmtöl noch einen Kohlenwasserstoff und wenn es alt ist, gewöhnlich auch noch Zimmtsäure.

Um das reine Cinnamylhydrür daraus abzuscheiden, schüttelt man das Zimmtöl mit einer concentrirten Lösung von zweifach schwefligsaurem Kali, wobei sich die Verbindung des Cinnamylhydrürs mit ersterem in Krystallen abscheidet. Man zerlegt dieselbe durch verdünnte Schwefelsäure. Durch den Sauerstoff der Luft, rascher bei Gegenwart von Platinschwarz, wird das Zimmtöl in Zimmtsäure verwandelt. Es verhält sich überhaupt wie ein Aldehyd.

Das Zimmtöl, respective das Cinnamylhydrür, kann auch künstlich dargestellt werden, auf verschiedene Weise: durch Einwirkung von Platinschwarz auf Styrylalkohol (Styron), durch Einwirkung von Acetylaldehyd auf Bittermandelöl bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure, endlich durch trockene Destillation eines Gemisches von zimmtsaurem und ameisensaurem Kalk. Künstliche Darstellung

Von weiteren Derivaten der Zimmtsäure sind dargestellt: Zimmtsäureanhydrid, Cinnamylchlorür, Cinnamid (das Amid der Zimmtsäure) und eine Cinnamylsulfonsäure. Von einigen Bromsubstitutionsderivaten war bereits oben die Rede, ebenso von der Nitrozimmtsäure. Weitere Derivate der Zimmtsäure.

Unterwirft man zimmtsaure Salze der trockenen Destillation, so verwandelt sich die Zimmtsäure unter Abspaltung von Kohlensäure in den Kohlenwasserstoff Styrol C_8H_8.

Dieser Vorgang ist völlig analog der Bildung des Benzols bei der trockenen Destillation der benzoësauren Salze:

$$\underset{\text{Benzoësäure}}{C_7H_6O_2} - CO_2 = \underset{\text{Benzol}}{C_6H_6}$$

$$\underset{\text{Zimmtsäure}}{C_9H_8O_2} - CO_2 = \underset{\text{Styrol}}{C_8H_8}$$

Styrol, C_8H_8, ist eine farblose, stark lichtbrechende, bei 145° siedende Flüssigkeit von 0,924 specif. Gewicht. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Styrol.

Ist im flüssigen Storax des Handels enthalten, woraus es leicht durch Destillation mit Wasser erhalten werden kann.

Der Zimmtsäure isomer sind:

Atropasäure und **Isatropasäure.** Atropa- und Isatropasäure.

Beide Säuren entstehen aus der, bei Spaltung des Atropins, eines Alkaloids entstehenden Tropasäure durch Wasserverlust:

$$\underset{\text{Tropasäure}}{C_9H_{10}O_3} - H_2O = \underset{\text{Atropasäure, Isatropasäure}}{C_9H_8O_2}$$

Digitized by Google

Atropasäure.

Die **Atropasäure** verhält sich im Allgemeinen der Zimmtsäure sehr ähnlich, addirt sich zu 1 Mol. Brom wie die Zimmtsäure und liefert bei der Oxydation, wie die Zimmtsäure, Benzoësäure. Sie hat aber eine andere Krystallform, einen niedrigeren Schmelzpunkt (106,5°) und ihr Kalksalz ist viel löslicher wie jenes der Zimmtsäure.

Isatropasäure.

Isatropasäure wird auch von kochendem Wasser nur sehr wenig gelöst, ist auch in Alkohol und Aether schwerer löslich wie Zimmtsäure und Atropasäure und schmilzt erst bei 200°.

Die Constitution beider Säuren ist noch gänzlich unaufgeklärt.

Zweiatomige Monocarbonsäuren.

Säuren von der allgemeinen Formel:

$$\Theta_n H_{2n-8} \Theta_3.$$

Allgemeines darüber.

Die bisher bekannten Säuren dieser Reihe sind, wie sich aus der schematischen Uebersicht S. 488 ergiebt, ziemlich zahlreich und Isomeriefälle bei einzelnen Gliedern ebenfalls.

Ihrer allgemeinen Formel nach verhalten sich die Säuren unserer Reihe, welche man von ihrem ersten und beststudirten Gliede: der Salicylsäure ausgehend, als „Salicylsäurereihe" zu bezeichnen pflegt, zu den einatomigen aromatischen Monocarbonsäuren der Benzoësäurereihe, wie die Säuren der Milchsäurereihe zu der Reihe der fetten Säuren, z. B.:

$\Theta_3 H_6 \Theta_2$ Propionsäure	$\Theta_3 H_6 \Theta_3$ Milchsäure
$\Theta_7 H_6 \Theta_2$ Benzoësäure	$\Theta_7 H_6 \Theta_3$ Salicylsäure

Die Säuren der zweiten Reihe enthalten 1 At. Sauerstoff mehr. Die aromatischen zweiatomigen Monocarbonsäuren können in der That durch Reactionen, denjenigen analog, durch welche wir Säuren der Milchsäurereihe in fette Säuren überführen, in Säuren der Benzoësäurereihe verwandelt werden und wir vermögen andererseits die Säuren der Benzoësäurereihe in Säuren der Salicylsäurereihe zu verwandeln. Wie es der Begriff der zweiatomigen Monocarbonsäuren verlangt, enthalten die Säuren der Salicylsäurereihe zwei Seitenketten an den Benzolrest gelagert: ein Hydroxyl ΘH und ein Carboxyl $\Theta\Theta_2 H$.

Ihren physikalischen Charakteren nach sind die Säuren der Salicylsäurereihe denen der Benzoësäurereihe vielfach ähnlich; sie sind krystallisirbar, schmelzbar, aber im Allgemeinen weniger flüchtig; bei raschem Erhitzen werden sie unter Abspaltung von Kohlensäure und Phenol, oder einem Homologen desselben zersetzt, während die Säuren der Benzoësäurereihe bei der trockenen Destillation ihrer Salze Kohlensäure und Benzol oder Homologe desselben liefern.

Die allgemeineren Bildungsweisen dieser Säuren sind folgende: Bildungsweisen dieser Säuren.

1. Erhitzen der einfach gechlorten (oder gebromten) aromatischen Säuren der Benzoësäurereihe mit Kalihydrat:

$$C_7H_5ClO_2 + KHO = C_7H_6O_3 + KCl$$

Chlorbenzoësäure Oxybenzoësäure

2. Behandlung der Amidosäuren der Benzoësäurereihe (s. unten) mit salpetriger Säure in wässeriger Lösung:

$$C_7H_5(NH_2)O_2 + HNO_2 = C_7H_6O_3 + 2N + H_2O$$

Amidobenzoësäure Oxybenzoësäure

3. Gleichzeitige Einwirkung von Kohlensäure und Natrium auf Phenol und seine Homologen:

$$C_6H_5NaO + CO_2 = C_7H_5NaO_3$$

Phenolnatrium Salicylsaures Natrium

Nach Spaltungen und synthetischen Bildungsweisen müssen Salicylsäure, Cresotinsäure, Phloretinsäure und Thymotinsäure als wirklich homolog betrachtet werden. Sie stellen die eigentliche Salicylsäurereihe dar, während Oxybenzoësäure, Mandelsäure, Phenylmilchsäure und Oxycuminsäure wahrscheinlich unter sich homolog sind. Die Stellung der übrigen ist noch ungewiss.

Salicylsäure.

Syn. Spirsäure.

$$\left.\begin{matrix} C_7H_4O'' \\ H_2 \end{matrix}\right\}O_2 \qquad\qquad C_6H_4\left\{\begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix}\right.$$

Typenformel. Structurformel.

Die Salicylsäure krystallisirt in farblosen vierseitigen Prismen, die bei 158° C. schmelzen und in höherer Temperatur sublimiren. In kaltem Wasser ist sie wenig löslich, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren sauer und treiben die Kohlensäure aus den kohlensauren Salzen aus. Eigenschaften

Bei der trockenen Destillation mit überschüssigem Kalk oder Baryt wird sie in Kohlensäure und Phenol zerlegt:

$$C_7H_6O_3 + Ba''O = Ba''CO_3 + C_6H_6O$$

Salicylsäure Phenol

Mit Chlor, Brom, Jod und Salpetersäure liefert sie zahlreiche Substitutionsderivate.

In saurer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, liefert sie salicylige Säure:

$$C_7H_6O_3 + 2H = H_2O + C_7H_6O_2$$

Salicylsäure Salicylige Säure

Im Organismus verwandelt sie sich unter Aufnahme der Elemente geht im Organismus in Salicylursäure über.

des Glycins in Salicylursäure, verhält sich demnach auch hierin der Benzoësäure analog.

Vorkommen und Bildung.

Vorkommen und Bildung. Die Salicylsäure ist in den Blüthen der *Spiraea ulmaria* enthalten und kommt auch im rohen Nelkenöl vor; als natürlich vorkommender Aether, nämlich als Salicylsäure-Methyläther, ist sie ein Hauptbestandtheil eines ätherischen Oeles: des Wintergrünöls (*winter-green-oil*) oder Gaultheriaöls, von dem weiter unten die Rede sein wird. Die Salicylsäure lässt sich aber ausserdem auf mehrfache Weise künstlich erzeugen, so durch Schmelzen des Salicins und der salicyligen Säure, des Cumarins und Indigos mit Kalihydrat, durch Erhitzen des benzoësauren Kupferoxyds, durch Behandlung der Phenylcarbaminsäure mit salpetriger Säure u. dgl. m.

Durch Synthese.

Auf synthetischem Wege erhält man sie, indem man trockenes Kohlensäuregas in Phenol einleitet, während sich Natrium darin auflöst. Dabei bildet sich Natriumphenylat, welches sich mit Kohlensäure direct in salicylsaures Natrium verwandelt:

$$C_6H_5NaO + CO_2 = C_7H_5NaO_3$$

Natriumphenylat Salicylsaures Natrium

Man erhält endlich auf synthetischem Wege Salicylsäure, indem man chlorkohlensaures Aethyl (Phosgenäther), C_2H_5Cl, CO_2, mit Phenol und Natrium behandelt, neben anderen Producten.

Darstellung.

Darstellung. Die bequemste Art der Darstellung der Salicylsäure besteht darin, Gaultheriaöl mit starker Kalilauge zu destilliren. Es geht Methylalkohol über und salicylsaures Kali bleibt im Rückstande, woraus durch Salzsäure die Salicylsäure ausgeschieden und dann durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

Salicylsaure Salze.

Salicylsaure Salze. Die Salicylsäure ist, wie obige Formel ausdrückt, eine zweiatomige aber einbasische Säure, sie enthält zwei Atome typischen Wasserstoffs, welche aber in Bezug auf ihre Vertretbarkeit durch Metalle nicht gleichwerthig sind. Das eine der Carboxylgruppe angehörige wird nämlich durch Metalle leichter vertreten wie das andere dem Hydroxyl angehörige, welches dagegen leicht durch Alkoholradicale ersetzt werden kann. Wird auch das zweite Atom Wasserstoff, welches man auch das alkoholische nennen kann, da es zum Phenolrest C_6H_4OH gehört, durch Metalle ersetzt, so entstehen sehr unbeständige, schon durch Kohlensäure sich zersetzende alkalisch reagirende Salze, während die Salze mit 1 At. Metall neutral reagiren und als normale zu betrachten sind.

Die normalen salicylsauren Salze erhält man, indem man Salicylsäure mit den betreffenden kohlensauren Metalloxyden kocht. Sie sind krystallisirbar und meist leicht löslich. Die basischen Salze der alkalischen Erden erhält man, indem man die Lösungen der normalen Salze mit den freien Basen sättigt. Sie reagiren alkalisch, sind meist schwer löslich und werden durch Kohlensäure in normale Salze verwandelt.

Die Lösungen der salicylsauren Salze und die Salicylsäure selbst geben mit Eisenoxydsalzen eine tief violette Färbung.

Die wässerige Lösung der salicylsauren Alkalien färbt sich an der Luft braun.

Auch von Aethern und Aethersäuren der Salicylsäure sind mehrere dargestellt. Besonderes Interesse gewährt aber der natürlich vorkommende Aether und Aethersäuren der Salicylsäure

Salicylsäuremethyläther: $C_6H_4\begin{cases}OH\\ CO_2CH_3\end{cases}$.

Derselbe ist nämlich der Hauptbestandtheil des ätherischen Oeles einer auf *New-Jersey* vorkommenden Pflanze aus der Familie der Ericineen, der *Gaultheria procumbens*, deren sämmtliche Organe, namentlich aber die Blüthen, dieses Oel enthalten, welches, neben einer geringen Menge eines sauerstofffreien Körpers: des Gaultherilens, $C_{10}H_{16}$, aus Salicylsäuremethyläther besteht. Auch durch Destillation des Krautes und der Blüthen von *Monotropa hypopitys* mit Wasser kann dieses Oel gewonnen werden, ebenso aus der Rinde von *Betula lenta*, worin es aber nicht fertig gebildet zu sein, sondern erst durch eine Art Gährung erzeugt zu werden scheint. Das von dem sauerstofffreien Oele befreite Gaultheriaöl (Wintergrünöl, *winter-green-oil*), oder der Salicylsäuremethyläther hat folgende Eigenschaften: Salicylsäuremethyläther. Gaultheriaöl.

Oeliges, ausserordentlich lieblich riechendes Liquidum, von 1,18 specif. Gewicht und 232° C. Siedepunkt, wenig löslich in Wasser, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenoxydsalzen die den salicylsauren Salzen eigenthümliche, tief violette Färbung. Mit kaustischem Kali erhitzt, wird es in überdestillirenden Methylalkohol und in salicylsaures Kali zerlegt, welches im Rückstande bleibt. Es beruht hierauf eine Methode der Darstellung reinen Methylalkohols einerseits, andererseits der Salicylsäure. Eigenschaften.

Salicylsäuremethyläther kann auch künstlich dargestellt werden und zwar durch Destillation eines Gemenges von Salicylsäure, Methylalkohol und Schwefelsäure. Der so dargestellte Aether ist mit dem gereinigten Gaultheriaöl vollkommen identisch. Das Gaultheriaöl kann auch künstlich dargestellt werden

Das Gaultheriaöl findet in der Parfümerie Anwendung und kommt unter diesem Namen, oder als *winter-green-oil* in den Handel. und findet in der Parfümerie Anwendung

Der der Hydroxylgruppe angehörige Wasserstoff des Salicylsäuremethyläthers kann durch Metalle und Alkoholradicale ersetzt werden. Dass er, durch Metalle vertreten, salzartige Verbindungen liefert, ist selbstverständlich. Ebenso dass, wenn er durch Alkoholradicale ersetzt wird, ätherartige Verbindungen entstehen. Aber auch durch Säureradicale kann er vertreten werden.

Behandelt man Salicylsäuremethyläther mit Natrium, so erhält man Natriumsalicylsäuremethyläther nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Salicylsäuremethyläther}}{C_6H_4\begin{cases}OH\\ CO_2CH_3\end{cases}} + Na = \underset{\text{Natriumsalicylsäuremethyläther}}{C_6H_4\begin{cases}ONa\\ CO_2CH_3\end{cases}} + H$$

Behandelt man nun Natriumsalicylsäuremethyläther mit Jodäthyl, so erhält man Aethylsalicylsäuremethyläther:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}ONa\\CO_2CH_3\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\} = C_6H_4\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\CO_2CH_3\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}Na\\J\end{matrix}\right\}$$

Natriumsalicylsäuremethyläther — Jodäthyl — Aethylsalicylsäuremethyläther

Lässt man auf Natriumsalicyläther Jodmethyl einwirken, so erhält man Methylsalicylsäuremethyläther und behandelt man diesen mit Kali, so wird das Methyl der Carboxylgruppe durch Kalium ersetzt, und man erhält das Kaliumsalz der Methylsalicylsäure nach der Gleichung:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}OCH_3\\CO_2CH_3\end{matrix}\right. + KHO = C_6H_4\left\{\begin{matrix}OCH_3\\CO_2K\end{matrix}\right. + CH_4O$$

Methylsalicylsäuremethyläther — Methylsalicylsaures Kalium — Methylalkohol

Durch Zersetzung des Kalisalzes mit Salzsäure erhält man die freie

Methylsalicylsäure: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}OCH_3\\CO_2H\end{matrix}\right.$.

Methyl-salicylsäure.

Grosse wasserhelle Krystalle, in kaltem Wasser wenig löslich, leicht in kochendem, sowie in Alkohol und Aether.

Die Methylsalicylsäure schmilzt bei 98° und zerfällt bei 200° in Anisol (Phenylmethyläther) und Kohlensäure. Durch Jodwasserstoff verwandelt sie sich in Methyljodür und Salicylsäure.

Behandelt man Salicylsäure mit Benzoylchlorür, so liefert sie Benzosalicylsäure nach der Gleichung:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix}\right. + C_6H_5\{COCl = C_6H_4\left\{\begin{matrix}O\,C_6H_5CO\\CO_2H\end{matrix}\right. + HCl$$

Salicylsäure — Benzoylchlorür — Benzosalicylsäure

Salicylige Säure:
(Salicylaldehyd. Spiraeaöl) $C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\COH\end{matrix}\right.$.

Salicylige Säure.

Dieser Formel zufolge ist die salicylige Säure dem Aldehyd der Essigsäure bis zu einem gewissen Grade analog:

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\COH\end{matrix}\right. \qquad C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\COH\end{matrix}\right.$$

Aldehyd der Essigsäure — Salicylige Säure

Sie unterscheidet sich aber von dem ersteren wesentlich dadurch, dass sie eine dem Phenolrest C_6H_4OH angehörige Hydroxylgruppe enthält. Sie enthält mithin ein durch Metalle, Alkohol- und Säureradicale vertretbares Wasserstoffatom; sie verhält sich in dieser Beziehung wie eine schwache Säure und vollkommen entsprechend dem Glyoxal:

$$\left\{\begin{matrix}C(OH)\\C(OH)\end{matrix}\right. \qquad C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\COH\end{matrix}\right.$$

Glyoxal — Salicylige Säure

Eigenschaften.

Die salicylige Säure ist ein farbloses, an der Luft sehr bald sich röthlich färbendes, öliges Liquidum von angenehm aromatischem Geruch,

Digitized by Google

der einigermaassen an den des Bittermandelöls erinnert. Ihr Geschmack ist brennend, bei — 20° C. wird sie fest, bei 196,5° C. siedet sie. Bei 13,5° C. wurde ihr specifisches Gewicht = 1,173 gefunden. In Wasser ist die salicylige Säure ziemlich schwer löslich, in Alkohol und Aether dagegen löst sie sich in allen Verhältnissen. Ihre Lösungen röthen Lackmus anfänglich, bleichen aber alsdann den Farbstoff.

Beim Erhitzen mit Kalihydrat geht sie unter Entwickelung von Wasserstoff in Salicylsäure über:

$$\underset{\text{Salicylige Säure}}{\mathrm{C_7H_6O_2}} + \mathrm{H_2O} = \underset{\text{Salicylsäure}}{\mathrm{C_7H_6O_3}} + 2\,\mathrm{H}$$

Mit Aetzbaryt erhitzt liefert sie Anisol (Phenylmethyläther).

Behandelt man sie mit Natriumamalgam, so verwandelt sie sich in Saligenin:

$$\underset{\text{Salicylige Säure}}{\mathrm{C_7H_6O_2}} + 2\,\mathrm{H} = \underset{\text{Saligenin}}{\mathrm{C_7H_8O_2}}$$

Nach diesen Beziehungen erschiene das Saligenin als der Alkohol der Salicylsäure und die salicylige Säure als ihr Halbaldehyd. In der That geht das Saligenin durch Oxydation in salicylige und Salicylsäure über und lässt sich salicylige Säure in Saligenin durch H *in statu nascendi* zurückverwandeln. Es wäre also typisch ausgedrückt:

$$\underset{\substack{\text{Saligenin}\\\text{(Alkohol)}}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{C_7H_6''}\\\mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}} \qquad \underset{\substack{\text{Salicylige Säure}\\\text{(Halbaldehyd)}}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{C_7H_4O''}\\\mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}} \qquad \underset{\substack{\text{Salicylsäure}\\\text{(Säure)}}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{C_7H_4O''}\\\mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}}$$

Das übrige Verhalten des Saligenins ist aber nicht derart, um es als Alkohol mit Sicherheit ansprechen und in das System einreihen zu können.

Verbindet sich gleich den Aldehyden mit zweifach schwefligsauren Alkalien und mit Basen zu den salicyligsauren Salzen.

Gleich den Aldehyden vereinigt sich die salicylige Säure mit zweifach schwefligsauren Alkalien zu krystallisirten Verbindungen, von denen besonders die mit saurem schwefligsauren Kali durch Einleiten von schwefligsaurem Gas in eine Auflösung von salicyligsaurem Kali leicht zu erhalten ist.

Gleich den Säuren aber verbindet sich die salicylige Säure auch mit Basen zu den salicyligsauren Salzen, die nach der von uns angenommenen Formel $C_6H_4\left\{\begin{matrix}\mathrm{OM}\\\mathrm{COH}\end{matrix}\right.$ geschrieben werden müssen.

Sehr charakteristisch ist das Kupfersalz, welches sich beim Vermischen verdünnter Lösungen von salicyliger Säure und essigsaurem Kupferoxyd in Alkohol, in glänzenden grünen Krystallen ausscheidet.

Die salicyligsauren Salze sind an der Luft leicht veränderlich und färben Eisenoxydsalze violettroth.

Bei der Behandlung mit Chlor, Brom und Salpetersäure liefert die salicylige Säure Chlor-, Brom- und Nitrosubstitutionsderivate.

Behandelt man salicyligsaures Natrium mit Jodmethyl, so erhält man methylsalicylige Säure nach der Gleichung:

Digitized by Google

$$\underset{\text{Salicyligsaures Natrium}}{\mathrm{C_6H_4\begin{cases}ONa\\ COH\end{cases}}} + \underset{\text{Jodmethyl}}{\mathrm{\begin{matrix}CH_3\\ J\end{matrix}\Big\}}} = \underset{\text{Methylsalicylige Säure}}{\mathrm{C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\ COH\end{cases}}} + \mathrm{NaJ}$$

In analoger Weise giebt salicyligsaures Natrium mit Benzoylchlorür Benzosalicylige Säure: $\mathrm{C_6H_4\begin{cases}OC_7H_5O\\ COH\end{cases}}$.

Alle diese Derivate verhalten sich wie Aldehyde.

Vorkommen.

Vorkommen. Die salicylige Säure ist im sogenannten Spiräaöl enthalten, einem ätherischen Oele, welches durch Destillation der Blüthen von *Spiraea ulmaria* mit Wasser gewonnen wird. Auch in den Blüthen und dem Kraute von *Spiraea digitata*, *lobata*, *filipendula*, von *Crepis foetida*, sowie in den Larven von *Chrysomela populi* findet sie sich und kann daraus durch Destillation gewonnen werden.

Bildung und Darstellung.

Bildung und Darstellung. Die salicylige Säure, wie aus Obigem hervorgeht, ein Product des Lebensprocesses, kann auf mehrfache Weise künstlich dargestellt werden und zwar durch Oxydation des Salicins, Saligenins und Populins, durch Gährung des Salicins und Helicins, sowie bei der Zersetzung dieser letzteren Stoffe mit Säuren und Alkalien.

Die einfachste Methode sie darzustellen, besteht darin, Salicin mit doppelt chromsaurem Kali und Schwefelsäure der Destillation zu unterwerfen; die im Destillate sich abscheidende salicylige Säure wird durch Schütteln mit Aether in Letzterem gelöst und durch Abdampfen daraus rein erhalten.

Salicylsäureanhydrid.

Salicylsäureanhydrid: $\mathrm{C_7H_4O''\}O}$ oder $\mathrm{C_6H_4\{CO_2}$,

erhält man bei Behandlung von salicylsaurem Natron mit Phosphoroxychlorid und Kochen des erhaltenen Productes mit Alkohol, wobei das Anhydrid als weisses, in Wasser und Aether unlösliches, in kochendem Alkohol wenig lösliches Pulver zurückbleibt. Durch kochendes Ammoniak und durch Kalilauge wird es rasch in Salicylsäure verwandelt.

Salicylaminsäure: $\mathrm{C_6H_4\begin{cases}NH_2\\ CO_2H\end{cases}}$ oder $\mathrm{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\Big\}N \atop \begin{matrix}C_7H_4O\\ H\end{matrix}\Big\}O}$.

Salicylaminsäure.

Farblose, glänzende Blättchen, bei 102° C. schmelzend, bei etwas höherer Temperatur sublimirend, bei 270° C. siedend, sich aber dabei unter partieller Zersetzung und Entweichen von Wasser, Phenol und kohlensaurem Ammoniak in Salicylimid verwandelnd:

$$\underset{\text{Salicylaminsäure}}{\mathrm{C_7H_7NO_2}} - \mathrm{H_2O} = \underset{\text{Salicylimid}}{\mathrm{C_7H_5NO}}$$

In kochendem Wasser und Weingeist ist die Salicylaminsäure löslich, die Lösungen reagiren sauer. Auch in kohlensauren Alkalien und Ammoniak ist sie ohne Zersetzung löslich.

Digitized by Google

Mit 1 At. Metall bildet sie wohlcharakterisirte Salze. Sie ist mithin **einbasisch**.

Die Salicylaminsäure wird durch Einwirkung von concentrirtem wässerigem Ammoniak auf Gaultheriaöl dargestellt. Sie ist isomer mit Phenylcarbaminsäure und Amidobenzoësäure.

Von weiteren Salicylsäurederivaten erwähnen wir die der Hippursäure analoge **Salicylursäure**: $C_9H_9NO_4$, die im thierischen Organismus nach der Einverleibung von Salicylsäure entsteht und zahlreiche Substitutionsderivate, so namentlich:

Nitrosalicylsäure: $C_6H_3(NO_2)\begin{cases}OH\\CO_2H\end{cases}$.

Diese Säure wird leicht durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Salicylsäure erhalten. Zuerst aber erhielt man sie bei der Behandlung von **Indigo** mit Salpetersäure und nannte sie **Indigosäure** oder **Anilsäure**. Nitrosalicylsäure.

Farblose, sublimirbare, in Alkohol, Aether und Wasser lösliche Nadeln. Färbt Eisenoxydsalze blutroth und wird durch fortgesetzte Behandlung mit Salpetersäure in Trinitrophenol verwandelt.

Es sind ferner dargestellt:

$C_6H_2(NO_2)_2\begin{cases}OH\\CO_2H\end{cases}$
Dinitrosalicylsäure

$C_6H_2(NO_2)_2\begin{cases}OCH_3\\CO_2H\end{cases}$
Methyldinitrosalicylsäure

$C_6H_2(NO_2)_2\begin{cases}OC_2H_5\\CO_2H\end{cases}$
Aethyldinitrosalicylsäure

Ferner die gechlorten, gebromten und gejodeten Säuren: Gechlorte, gebromte und gejodete Salicylsäuren.

$C_6H_3Cl\begin{cases}OH\\CO_2H\end{cases}$
Chlorsalicylsäure

$C_6H_2Cl_2\begin{cases}OH\\CO_2H\end{cases}$
Dichlorsalicylsäure

$C_6H_2Cl_2\begin{cases}OCH_3\\CO_2H\end{cases}$
Methyldichlorsalicylsäure

$C_6H_2Cl_2\begin{cases}OC_2H_5\\CO_2H\end{cases}$
Aethyldichlorsalicylsäure

$C_6H_3Br\begin{cases}OH\\CO_2H\end{cases}$
Bromsalicylsäure

$C_6H_2Br_2\begin{cases}OH\\CO_2H\end{cases}$
Dibromsalicylsäure

$C_6HBr_3\begin{cases}OH\\CO_2H\end{cases}$
Tribromsalicylsäure

$C_6H_3J\begin{cases}OH\\CO_2H\end{cases}$
Jodsalicylsäure

$C_6H_2J_2\begin{cases}OH\\CO_2H\end{cases}$
Dijodsalicylsäure

$C_6HJ_3\begin{cases}OH\\CO_2H\end{cases}$
Trijodsalicylsäure

Die Dijodsalicylsäure liefert beim Erhitzen mit kohlensaurem Kali **Gallussäure**, die Monojodsalicylsäure die noch unvollkommen studirte **Oxysalicylsäure**.

Auch die salicylige Säure liefert ähnliche Substitutionsderivate.

Oxybenzoësäure.

$$\left.\begin{matrix} C_7H_4O'' \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \qquad C_6H_4\left\{\begin{matrix} OH \\ CO_2H \end{matrix}\right.$$

Oxybenzoësäure.

Die Oxybenzoësäure ist der Salicylsäure isomer und insoweit von gleicher Structur, als beide Säuren ein Hydroxyl und ein Carboxyl an den Benzolrest gelagert enthalten.

Kleine unansehnliche quadratische Täfelchen, oder rechtwinklige Prismen, in kaltem Wasser und Alkohol wenig, in der Siedhitze leicht löslich. Die Säure schmilzt bei 200° und sublimirt bei stärkerem Erhitzen grösstentheils unzersetzt. Mit Baryt erhitzt, zerfällt sie wie die ihr isomere Salicylsäure in Kohlensäure und Phenol. Sie liefert zum Theil krystallisirbare Salze, von welchen nur die mit Alkalimetallen in Wasser leicht löslich sind. Man erhält die Oxybenzoësäure durch Einleiten von salpetriger Säure in die wässerige Lösung der Amidobenzoësäure (Oxybenzamid s. unten):

$$\underset{\text{Amidobenzoësäure}}{C_7H_7NO_2} + HNO_2 = \underset{\text{Oxybenzoësäure}}{C_7H_6O_3} + 2N + H_2O$$

Von Derivaten der Oxybenzoësäure erwähnen wir:

Oxybenzoësäure-Aethyläther: $C_6H_4\left\{\begin{matrix} OH \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix}\right.$.

Oxybenzoësäure-Aethyläther.

In harten bei 72° schmelzenden Tafeln krystallisirend. Beim Kochen mit concentrirter Natronlauge verwandelt er sich in

Natrium-Oxybenzoësäureäther: $C_6H_4\left\{\begin{matrix} ONa \\ CO_2.C_2H_5 \end{matrix}\right.$,

Natrium-Oxybenzoësäureäther.

der bei der Behandlung mit Jodmethyl

Methyl-Oxybenzoësäureäther: $C_6H_4\left\{\begin{matrix} OCH_3 \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix}\right.$,

liefert. Die letztgenannte Verbindung giebt mit Kalilauge gekocht methyloxybenzoësaures Kalium; dieses liefert unter geeigneter Behandlung

Methyloxybenzoësäure: $C_6H_4\left\{\begin{matrix} OCH_3 \\ CO_2H \end{matrix}\right.$.

Methyloxybenzoësäure.

Lange der Anissäure sehr ähnliche Nadeln von den Löslichkeitsverhältnissen der aromatischen Säuren. Schmilzt bei 95° und sublimirt dann unzersetzt. Die Salze sind zum Theil krystallisirbar.

Amidobenzoësäure: (Oxybenzamid) $C_6H_4\left\{\begin{matrix} OH \\ CONH_2 \end{matrix}\right.$.

Amidobenzoësäure.

Die Amidobenzoësäure ist Oxybenzoësäure, in welcher der der Carboxylgruppe zugehörige Wasserrest durch NH_2 substituirt ist. Sie besitzt daher nur das dem Phenolreste zugehörige Hydroxyl, welches allerdings auch durch Metalle vertreten werden kann. Wird der Wasserstoff dieses Hydroxyls durch ein Alkoholradical substituirt, so verliert das Oxybenzamid die Fähigkeit, sich

mit Metallen zu vereinigen. Die Neigung, sich mit Säuren zu vereinigen, ist dagegen gesteigert.

Farblose Prismen von süss-säuerlichem Geschmack, von den bekannten Löslichkeitsverhältnissen aromatischer Säuren. Wird durch rauchende Salpetersäure in Trinitrophenol verwandelt, durch salpetrige Säure in wässeriger Lösung in Oxybenzoësäure, durch salpetrige Säure in alkoholischer Lösung dagegen in Diazobenzoë-Amidobenzoësäure:

$$\underset{\text{2 Mol. Oxybenzamid}}{2(C_7H_7NO_2)} + HNO_2 = \underset{\text{Diazobenzoë-Amidobenzoësäure}}{C_{14}H_{11}N_3O_4} + 2H_2O$$

Die Amidobenzoësäure verbindet sich mit einigen Metallen zu schwierig krystallisirenden, oder unlöslichen Salzen, mit Säuren dagegen zu gut krystallisirenden Salzen. Die salzsaure Verbindung giebt mit Platinchlorid ein in gelben Nadeln krystallisirendes Doppelsalz.

Man erhält die Amidobenzoësäure durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Nitrobenzoësäure in ammoniakalischer Lösung:

$$\underset{\text{Nitrobenzoësäure}}{C_7H_5(NO_2)O_2} + 3H_2S = \underset{\text{Amidobenzoësäure}}{C_7H_5(NH_2)O_2} + 2H_2O + 3S$$

Diamidobenzoësäure. Behandelt man Dinitrobenzoësäure mit Schwefelammonium, so erhält man Diamidobenzoësäure als eine in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht lösliche und daher schwierig krystallisirbare Verbindung, welche sich nicht mit Basen, wohl aber mit 2 Mol. Säure zu krystallisirbaren Salzen vereinigt. Diamidobenzoësäure.

Diazobenzoë-Amidobenzoësäure: $C_{14}H_{11}N_3O_4$.

Die Art der Bildung dieser Verbindung wurde bereits oben erwähnt. Sie stellt kleine orangegelbe Krystalle dar, welche in Wasser, Alkohol und Aether beinahe unlöslich sind, sich aber leicht in Alkalien auflösen. Beim Erhitzen auf 180° detoniren sie. Diazobenzoë-Amidobenzoësäure.

Beim Erwärmen mit concentrirten Säuren entweicht Stickstoff unter Aufbrausen.

Aus der oben gegebenen Formelgleichung erhellt, dass die Bildung dieser Verbindung durch Substitution von 3 At. H in 2 Mol. Amidobenzoësäure durch 1 At. N erfolgt. Die Constitution dieser, sowie der übrigen Diazoverbindungen ist aber noch nicht genügend aufgeklärt.

Oxybenzaminsäure: $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CO_2H\end{cases}$.

Ein Blick auf die Formel dieser Verbindung und der isomeren Amidobenzoësäure lehrt uns den Unterschied in der Structur beider. In der Amidobenzoësäure ist der dem Carboxyl zugehörige Wasserrest durch NH_2 substituirt, in der Oxybenzaminsäure dagegen das dem Phenolrest zugehörige Hydroxyl. Je nachdem in den zweiatomigen Monocarbonsäuren das eine oder das andere Hydroxyl durch NH_2 ersetzt wird, erhalten wir Amide, oder Aminsäuren. Letztere enthalten noch den Wasserrest der Carboxylgruppe, erstere nicht mehr. Oxybenzaminsäure.

Die Oxybenzaminsäure bildet sich beim Kochen der wässerigen Lösung des Salpetersäure-Diazobenzamids nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Salpetersäure-Diazobenzamid}}{\Theta_7 H_5 N_3 \Theta . HN\Theta_3} + H_2\Theta = \underset{\text{Oxybenzaminsäure}}{\Theta_7 H_7 N\Theta_2} + HN\Theta_3 + 2N$$

Sie krystallisirt in weissen Säulen oder Prismen, ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether.

Durch Kochen mit Kalilauge zerfällt die Oxybenzaminsäure in Oxybenzoësäure und Ammoniak nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Oxybenzaminsäure}}{\Theta_7 H_7 N\Theta_2} + H_2\Theta = \underset{\text{Oxybenzoësäure}}{\Theta_7 H_6 \Theta_3} + NH_3$$

Bei der Behandlung mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung liefert sie keine Diazoverbindung, sondern geht unter Stickstoffentwickelung sofort in Oxybenzoësäure über. Ueber die Salze der Oxybenzaminsäure liegen keine besonderen Angaben vor.

Paraoxybenzoësäure.
(Dracylsäure.)

$$\left.\begin{matrix}\Theta_7 H_4 \Theta'' \\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 \qquad\qquad \Theta_6 H_4\left\{\begin{matrix}\Theta H \\ \Theta\Theta_2 H\end{matrix}\right.$$

Typenformel. Structurformel.

Paraoxybenzoësäure.

Die Paraoxybenzoësäure, die dritte der isomeren zweiatomigen Monocarbonsäuren der Formel $\Theta_7 H_6 \Theta_3$, krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in farblosen Prismen, die bei 100° wasserfrei werden und bei 210° schmelzen. Stärker erhitzt sublimirt die Säure unzersetzt. Sie ist in kaltem Wasser wenig löslich, leichter in heissem, in Alkohol und Aether.

Mit 1 At. Metall giebt sie leicht lösliche Salze, mit 2 At. Metall schwer lösliche und unbeständige.

Wenn man Paranitrobenzoësäure oder Nitrodracylsäure mit Schwefelammonium behandelt, so erhält man die der Amidobenzoësäure isomere Amidoparaoxybenzoësäure oder Amidodracylsäure. Diese verwandelt sich bei der Behandlung mit salpetriger Säure in wässeriger Lösung genau so wie die Amidobenzoësäure in Paraoxybenzoësäure oder Dracylsäure. Die Paraoxybenzoësäure entsteht ausserdem beim Schmelzen von manchen Harzen und von Tyrosin mit Aetzkali, sowie beim Erwärmen von Anissäure mit Jodwasserstoff, oder beim Schmelzen derselben mit Aetzkali.

Von Derivaten der Paraoxybenzoësäure heben wir hervor:

Methylparaoxybenzoësäure (Anissäure).

Methylparaoxybenzoësäure: (Anissäure) $\Theta_6 H_4\left\{\begin{matrix}\Theta\Theta H_3 \\ \Theta\Theta_2 H\end{matrix}\right.$.

Wie die Formel ausdrückt, ist die Anissäure Paraoxybenzoësäure, in wel-

Digitized by Google

cher der Wasserstoff des dem Phenolreste zugehörigen Hydroxyls durch Methyl substituirt ist. Damit stimmt in der That ihr ganzes Verhalten.

Die Anissäure krystallisirt in farb- und geruchlosen langen Nadeln, wenig löslich in kaltem, löslicher in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmilzt bei 175° und sublimirt in höherer Temperatur unzersetzt. Erwärmt man sie mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, so spaltet sie sich in Paraoxybenzoësäure und Methyljodür:

$$\underset{\text{Anissäure}}{C_8H_8O_3} + HJ = \underset{\text{Paraoxy-benzoësäure}}{C_7H_6O_3} + \underset{\text{Methyljodür}}{CH_3J}$$

Auch durch Schmelzen mit Kalihydrat geht sie in Paraoxybenzoësäure über.

Bei der Destillation mit kaustischem Baryt liefert sie unter Verlust von Kohlensäure Anisol (Phenylmethyläther):

$$\underset{\text{Anissäure}}{C_8H_8O_3} + BaO = \underset{\text{Anisol}}{C_7H_8O} + BaCO_3$$

Die Anissäure liefert meist gut krystallisirende Salze mit 1 At. Metall, von welchen die mit alkalischer Basis leicht löslich sind.

Auch die Methyl- und Aethyläther der Anissäure sind dargestellt.

Die Anissäure ist eines der Oxydationsproducte, welche man durch Einwirkung von Salpetersäure auf das Stearopten (den festen Theil) des Anisöls: des Oels durch Destillation der Samen von *Pimpinella Anisum* mit Wasser gewonnen, erhält. Auch aus dem Sternanisöl (von *Ilicium anisatum*), dem Fenchelöl (von *Anethum foeniculum*) und Esdragonöl (von *Artemisia Dracunculus*) kann die Anissäure bei gleicher Behandlung gewonnen werden. Das Stearopten des Anisöles: Anethol ist nach der Formel $C_{10}H_{12}O$ zusammengesetzt. Am besten erhält man die Anissäure durch Behandlung des Anethols mit einem Oxydationsgemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure, wobei neben Anissäure Oxalsäure gebildet wird: Bildung und Darstellung.

$$\underset{\text{Anethol}}{C_{10}H_{12}O} + 7\,O = \underset{\text{Anissäure}}{C_8H_8O_3} + \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2O_4} + H_2O$$

Auch auf synthetischem Wege lässt sich Anissäure gewinnen und zwar durch Erwärmen von Paraoxybenzoësäure, Kali und Methyljodür in zugeschmolzenem Rohre, nach der Gleichung: durch Synthese.

$$\underset{\text{Paraoxybenzoësäure}}{C_7H_6O_3} + 2\,KHO + 2\,CH_3J = \underset{\text{Anissäure-Methyläther}}{C_7H_4(CH_3)_2O_3} + 2\,KJ.$$

Es entsteht demnach bei dieser Reaction der Methyläther der Anissäure.

Man erhält auch Anissäure durch Oxydation des Cresol-Methyläthers mit Chromsäure.

Die Anissäure ist der Cresotinsäure und Mandelsäure isomer.

Aldehyd der Methylparaoxybenzoësäure: $\Theta_6 H_4 \begin{cases} \Theta \Theta H_3 \\ \Theta \Theta H \end{cases}$
(Anisylige Säure)

Anisylige Säure.

Gelbes, aromatisch riechendes Liquidum von brennendem Geschmack, welches an der Luft rasch nachdunkelt. Es siedet bei etwa 253° C., hat ein specif. Gewicht von 1,09, ist in Wasser nur wenig, dagegen leicht in Alkohol und Aether löslich und verhält sich im Uebrigen wie ein Aldehyd. Durch Oxydation an der Luft und auf anderem Wege geht es in Anissäure über, durch weingeistiges Kali wird es in anissaures Kali und Anisalkohol (Oxymethylbenzylalkohol) verwandelt:

$$2 \Theta_8 H_8 \Theta_2 + KH\Theta = \Theta_8 H_7 K \Theta_3 + \Theta_8 H_{10} \Theta_2.$$

Anisalkohol.

Der **Anisalkohol:** $\Theta_8 H_{10} \Theta_2$, das einzige Beispiel eines Alkohols mit sauerstoffhaltigem Radical, ist krystallisirbar, leicht schmelzbar und siedet bei 248°. Durch oxydirende Agentien geht er in Anisaldehyd und Anissäure über.

Die anisylige Säure bildet sich übrigens auch bei der Oxydation des Anisöls mit verdünnter Salpetersäure.

Mit zweifach schwefligsauren Alkalien geht sie krystallisirte Verbindungen ein. Oxydirende Agentien verwandeln sie in Anissäure.

Weitere Anissäurederivate.

Von Anissäurederivaten sind ausserdem das Anisylchlorür, das Anhydrid, mehrere Amide und Chlor-, Brom- und Nitrosubstitutionsderivate dargestellt, ferner zwei Sulfonsäuren: Anissulfonsäure und Anisdisulfonsäure und Amidoanissäure. Sie bieten kein weiteres Interesse dar.

Amidoparaoxybenzoësäure: $\Theta_6 H_4 \begin{cases} \Theta H \\ \Theta \Theta_2 NH_2 \end{cases}$.
(Paraoxybenzamid)

Amidoparaoxybenzoësäure.

Diese der Amidobenzoësäure isomere Verbindung unterscheidet sich von ersterer durch Krystallform und das Verhalten bei der Einwirkung substituirender Agentien wie Brom und Salpetersäure. Man erhält sie aus Paranitrobenzoësäure, oder Nitrodracylsäure bei der Behandlung mit Schwefelammonium. Ausser dieser Amidodracylsäure ist auch

Oxydracylaminsäure: $\Theta_6 H_4 \begin{cases} NH_2 \\ \Theta \Theta_2 H \end{cases}$,

Oxydracylaminsäure.

dargestellt. Sie zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Oxydracylsäure (Paraoxybenzoësäure) und Ammoniak nach der Gleichung:

$$\Theta_7 H_7 N\Theta_2 + H_2\Theta = \Theta_7 H_6 \Theta_3 + NH_3.$$

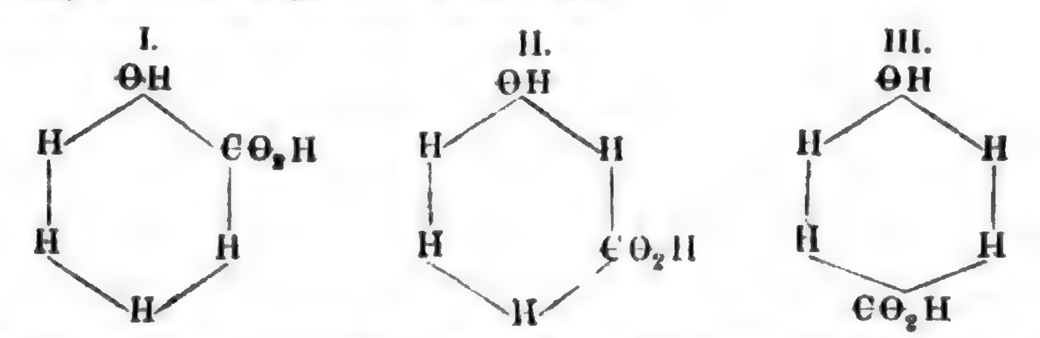
Den drei isomeren Säuren:

Salicylsäure, Oxybenzoësäure, Paraoxybenzoësäure, kömmt dieselbe Structurformel

$$\Theta_6 H_4 \begin{cases} \Theta H \\ \Theta \Theta_2 H \end{cases}$$

zu und ebenso ihren parallel gehenden Derivaten. Es kann daher die Isomerie nur darin begründet sein, dass die relative Stellung der Seitenketten zum

Benzolkern eine verschiedene ist, wie dies durch nachstehende schematische Darstellung anschaulich gemacht werden soll.



Welche dieser Structur jeder der drei Säuren zukömmt, ist unermittelt.

Säuren von der Formel:

$Θ_8 H_8 Θ_3$.

Es sind zwei derselben mit Sicherheit bekannt: **Cresotinsäure** und **Mandelsäure**. Erstere ist unzweifelhaft der Salicylsäure homolog, letztere das erste bekannte Glied einer anderen homologen Reihe.

Cresotinsäure.

$$\left.\begin{matrix}Θ_8 H_6 Θ'' \\ H_2\end{matrix}\right\} Θ_2 \qquad Θ_6 H_3 \left\{\begin{matrix}ΘH_3 \\ ΘH \\ ΘΘΘH\end{matrix}\right.$$

Typenformel. Structurformel.

Wohlausgebildete prismatische Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem, leicht in Alkohol und Aether. Sie schmelzen bei 153°. Eisenchlorid erzeugt in ihren Auflösungen dieselbe intensiv violette Färbung, wie in Auflösungen der Salicylsäure. Cresotinsäure.

Beim Erhitzen mit Baryt zerfällt sie in **Kohlensäure** und **Cresol**:

$$\underset{\text{Cresotinsäure}}{Θ_8H_8Θ_3} + BaΘ = \underset{\text{Cresol}}{Θ_7H_8Θ} + BaΘΘ_3$$

Die Salze der Cresotinsäure sind nicht untersucht.

Die Cresotinsäure ist bisher nur auf dem Wege der Synthese dargestellt und zwar ganz analog der Salicylsäure, indem man Kohlensäure in Cresol einleitet, während sich Natrium darin auflöst.

$$\underset{\text{Natriumcresylat}}{Θ_7H_7NaΘ} + ΘΘ_2 = \underset{\text{Cresotinsaures Natrium}}{Θ_8H_7NaΘ_3}$$

Derivate der Cresotinsäure sind noch nicht dargestellt.

Mandelsäure.

Syn. Oxyalphatoluylsäure. Phenylglycolsäure.

$\left.\begin{matrix}\Theta_8 H_6 \Theta'' \\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ Typenformel.

$\Theta_6 H_5 \{\Theta H \Theta H \Theta \Theta \Theta H$ Structurformel.

Mandelsäure (Oxyalphatoluylsäure).

Farblose Krystalle, selten wohl ausgebildet, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren stark sauer. Die Säure ist leicht schmelzbar und bildet mit 1 At. Metall neutrale Salze, welche sich zum Theil in Wasser und Alkohol lösen.

Beim Erwärmen mit Salpetersäure zerfällt die Mandelsäure in Benzoësäure und Kohlensäure. Beim Kochen mit Braunstein entwickelt sich ebenfalls reichlich Kohlensäure und Bittermandelöl destillirt über. Auch durch Chlor bei Gegenwart von Wasser wird sie in Benzoësäure und Kohlensäure verwandelt.

Erhitzt man Mandelsäure mit concentrirter Bromwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr, so bildet sich **Monobromalphatoluylsäure** (Phenylbromessigsäure) nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Mandelsäure}}{\Theta_8 H_8 \Theta_3} + HBr = \underset{\text{Monobromalphatoluylsäure}}{\Theta_8 H_7 Br \Theta_2} + H_2\Theta$$

Behandelt man die erhaltene bromhaltige Säure mit Natriumamalgam, so erhält man Alphatoluylsäure. Es verhält sich demnach die Mandelsäure zur Alphatoluylsäure wie die Glycolsäure zur Essigsäure, es kann die Alphatoluylsäure als Phenylessigsäure, die Mandelsäure als Phenylglycolsäure bezeichnet werden.

Man erhält die Mandelsäure aus dem Amygdalin, einem in den bitteren Mandeln enthaltenen Glucoside (s. unten), durch Kochen mit Salzsäure und Extraction des Productes mit Aether.

Man erhält sie aber auch durch Synthese und diese lässt über ihre Structur keinen Zweifel, durch Behandlung einer Mischung von Bittermandelöl und Blausäure mit bis auf 80° erwärmter Salzsäure, nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Bittermandelöl}}{\Theta_7 H_6 \Theta} + \underset{\text{Blausäure}}{\Theta NH} + 2 H_2\Theta = \underset{\text{Mandelsäure}}{\Theta_8 H_8 \Theta_3} + NH_3$$

Die zur Oxyalphatoluylsäure zugehörige Amidosäure ist wahrscheinlich die wenig studirte

Amidotoluylsäure: $\Theta_6 H_5 \{\Theta H \Theta H \Theta \Theta N H_2$,

Amidotoluylsäure.

welche man bei der Reduction der Nitrotoluylsäure mit Schwefelammonium erhält. Sie verhält sich der Amidobenzoësäure analog und liefert namentlich Diazoverbindungen.

Säuren von der Formel:

$$C_9H_{10}O_3.$$

Mehr oder weniger genau gekannt sind nicht weniger wie sechs: Xyletinsäure, Phloretinsäure, Phenylmilchsäure, Melilotsäure, Tropasäure und Hydroparacumarsäure.

Xyletinsäure.

$$\left.\begin{matrix}C_9H_8O'' \\ H_2\end{matrix}\right\}O_2 \qquad C_6H_2\left\{\begin{matrix}(CH_3)_2 \\ OH \\ COOH\end{matrix}\right.$$

Typenformel. Structurformel.

Nach ihrer Bildungsweise und Abstammung muss die Xyletinsäure als der wahre Homologe der Salicylsäure und Cresotinsäure betrachtet werden. So wie man in der Salicylsäure den Phenolrest $C_6H_4(OH)$, in der Cresotinsäure den Cresolrest $C_7H_6(OH)$ annehmen muss, so ist in der Xyletinsäure der Xylylphenol- oder Xenolrest $C_8H_8(OH)$ enthalten. Xyletinsäure.

Man erhält die Xyletinsäure nämlich aus dem synthetisch dargestellten Xenol, $C_6H_3(CH_3)_2OH$, durch Behandlung mit Natrium und Kohlensäure nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Xenolnatrium}}{C_8H_9NaO} + CO_2 = \underset{\text{Xyletinsaures Natrium}}{C_9H_9NaO_3}$$

Die Xyletinsäure bildet farblose Krystalle, die bei 155° schmelzen und in höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. Die Säure löst sich in heissem Wasser leichter wie in kaltem und ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid violett gefärbt. Ihre Salze krystallisiren. Sie sind aber wie die Säure selbst noch wenig gekannt.

Phloretinsäure.

$$\left.\begin{matrix}C_9H_8O'' \\ H_2\end{matrix}\right\}O_2 \qquad C_6H_2\left\{\begin{matrix}(CH_3)_2 \\ OH \\ COOH\end{matrix}\right.$$

Typenformel. Structurformel.

Diese der Xyletinsäure gleich zusammengesetzte und sich ihr sehr ähnlich verhaltende Säure steht wahrscheinlich zu dem Phlorol (Iso-Monoxyxylol) in derselben Beziehung, wie die Xyletinsäure zum Xenol. Wahrscheinlich liegt hier ein Fall feiner, auf der relativen Stellung der Seitenketten zum Benzolrest beruhender Isomerie vor. Die Phloretinsäure entsteht beim Kochen von Phloretin (s. w. unten) mit Kali- oder Barythydrat, wobei das Phloretin unter Wasseraufnahme in Phloretinsäure und Phloroglucin zerfällt: Phloretinsäure.

$$\underset{\text{Phloretin}}{C_{15}H_{14}O_5} + H_2O = \underset{\text{Phloretinsäure}}{C_9H_{10}O_3} + \underset{\text{Phloroglucin}}{C_6H_6O_3}$$

Digitized by Google

Lange farblose Prismen, leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether löslich, schwieriger in kaltem Wasser. Eisenchlorid färbt ihre Lösungen grün.

Beim Erhitzen mit überschüssigem Aetzbaryt zerfällt sie in Kohlensäure und Phlorol:

$$\underset{\text{Phloretinsäure}}{C_9H_{10}O_3} + BaO = \underset{\text{Phlorol}}{C_8H_{10}O} + BaCO_3$$

Sie liefert mit 1 At. Metall neutrale, mit 2 At. Metall basische, denen der basischen Salicylsäure ähnliche Salze.

Derivate derselben.

Von der Phloretinsäure sind mehrere Derivate dargestellt, so das Chlorür, die Amidosäure, eine Sulfonsäure, sodann Aethyl-, Amyl- und Acetyl-Phoretinsäure, Phloretinsäurederivate, in welchen der dem Phlorolreste zugehörige Hydroxylwasserstoff durch Aethyl, Amyl und Acetyl substituirt ist, ferner einige Chlor-, Brom- und Nitroderivate.

Phenylmilchsäure.

$$\underset{\text{Typenformel.}}{\left.\begin{matrix}C_9H_8O'' \\ H_2\end{matrix}\right\}O_2} \qquad \underset{\text{Structurformel.}}{C_6H_5\{C_2H_4OH\,CO_2H}$$

Phenylmilchsäure

Diese Säure entsteht aus der Phenylmonobrommilchsäure: $C_9H_9BrO_3$, die man aus Dibromzimmtsäure: $C_9H_8O_2Br_2$, durch Behandlung mit kochendem Wasser, so wie durch directe Addition von unterbromiger Säure zu Zimmtsäure erhält (vgl. S. 515).

Behandelt man Phenylmonobrommilchsäure mit Natriumamalgam, so erhält man die Phenylmilchsäure nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Phenylmonobrommilchsäure}}{C_9H_9BrO_3} + 2H = \underset{\text{Phenylmilchsäure}}{C_9H_{10}O_3} + HBr$$

liefert beim Erhitzen Wasser und Zimmtsäure

Weisse, krystallinische Masse, bei 93° bis 94° schmelzend. Auf 180° erhitzt, zerfällt sie in Wasser und Zimmtsäure:

$$\underset{\text{Phenylmilchsäure}}{C_9H_{10}O_3} = H_2O + \underset{\text{Zimmtsäure}}{C_9H_8O_2}$$

Rasch noch stärker erhitzt, liefert sie Styrol nach der Gleichung:

$$C_9H_{10}O_3 = H_2O + CO_2 + C_8H_8$$

In Wasser, Alkohol und Aether ist sie löslich, in heissem leichter wie in kaltem. Ihre Salze krystallisiren.

und ist der Mandelsäure homolog.

Die Phenylmilchsäure ist der Mandelsäure homolog. Sie ist Milchsäure, in welcher 1 At. H durch Phenyl C_6H_5 substituirt ist. Ob sie der Aethyliden- oder der Aethylenmilchsäure entspricht, ist nicht entschieden.

Melilotsäure.

Syn. Hydrocumarsäure.

$$\left.\begin{matrix} C_9H_8O'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

Typenformel.

Structur unbekannt.

Grosse, wasserklare, dem Arragonit ähnliche Krystalle, löslich in Wasser, Alkohol und Aether, bei 82° C. schmelzend, bei stärkerem Erhitzen in Anhydrid übergehend. Die Lösungen schmecken und reagiren stark sauer und werden durch Eisenchlorid bläulich gefärbt. Mit Aetzkali geschmolzen, zerfällt sie unter Wasserstoffentwickelung in Salicylsäure und Essigsäure: Melilotsäure

$$\underset{\text{Melilotsäure}}{C_6H_{10}O_3} + 2\,H_2O = \underset{\text{Salicylsäure}}{C_7H_6O_3} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2} + 4\,H$$

Die Melilotsäure bildet mit 1 At. Metall neutrale, gewöhnlich leicht krystallisirbare und dann in Wasser lösliche Salze.

Die Melilotsäure ist im Steinklee (**Melilotus** off.) an Cumarin gebunden enthalten und wird aus dieser Verbindung in das Bleisalz verwandelt, welches mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die freie Säure liefert.

Man erhält sie aber auch aus dem Cumarin: $C_9H_6O_2$, welches durch Wasseraufnahme zunächst in Cumarsäure übergeht, die aber durch Addition von 2 H bei der Behandlung mit Natriumamalgam Hydrocumarsäure (Melilotsäure) liefert: kann aus Cumarin erhalten werden.

$$\underset{\text{Cumarin}}{C_9H_6O_2} + H_2O = \underset{\text{Cumarsäure}}{C_9H_8O_3}$$

$$\underset{\text{Cumarsäure}}{C_9H_8O_3} + 2\,H = \underset{\text{Melilotsäure}}{C_9H_{10}O_3}$$

Zu den Säuren der Formel $C_9H_{10}O_3$ zählen endlich noch:

Tropasäure. Diese Säure bildet sich neben Atropa- und Isatropasäure bei der Behandlung des Alkaloids aus *Atropa Belladonna* (Atropin), mit rauchender Salzsäure. Sie verhält sich im Allgemeinen den übrigen Säuren der Reihe entsprechend, ist aber noch sehr wenig studirt. Durch Austritt von 1 Mol Wasser geht sie in Atropa- oder Isatropasäure über (S. 517). Tropasäure.

Hydroparacumarsäure: wurde bei der Behandlung der aus Aloë dargestellten Paracumarsäure mit Natriumamalgam erhalten. Die Säure bildet kleine bei 125° schmelzende in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle. Sie ist im Uebrigen noch wenig studirt. Hydroparacumarsäure.

Ueber die Structur der letzten drei Säuren liegen bislang noch keine so sichere Anhaltspunkte vor, um eine Structurformel aufstellen zu können. Von der Formel:

$$C_{10}H_{12}O_3$$

ist nur eine Säure und auch diese sehr unvollkommen gekannt, die

Oxycuminsäure.

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{10}O''\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2 \qquad\qquad C_6H\begin{cases}(CH_3)_3\\ OH\\ COOH\end{cases} ?$$

Typenformel. Structurformel.

Oxycuminsäure.

Bräunlich-gelbe Prismen, wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Giebt mit Basen krystallisirbare Salze.

Die Oxycuminsäure wird ebenso aus Amidocuminsäure erhalten, wie die Oxybenzoësäure aus Amidobenzoësäure.

Amidocuminsäure: (Oxycuminamid) $C_9H_{10}\begin{cases}OH\\ CONH_2\end{cases}$

Amidocuminsäure.

Tafelförmige, schwach gelbliche Krystalle von gleichen Lösungsverhältnissen wie die Oxycumnisäure.

Bei der Destillation mit Aetzbaryt zerfällt sie in Kohlensäure und Cumidin, durch salpetrige Säure in wässeriger Lösung in Oxycuminsäure, mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung liefert sie Diazoverbindungen.

Man erhält die Amidocuminsäure durch Behandlung von Nitrocuminsäure mit Schwefelammonium, analog den übigen aromatischen Amiden.

Von der Formel:

$$C_{11}H_{14}O_3$$

kennt man ebenfalls nur eine Säure, die mit der Salicylsäure homologe

Thymotinsäure.

$$\left.\begin{matrix}C_{11}H_{12}O''\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2 \qquad\qquad C_{10}H_{12}\begin{cases}OH\\ COOH\end{cases}$$

Typenformel. Structurformel.

Thymotinsäure.

Kleine, farblose, seidenglänzende Kryställchen, unlöslich in kaltem, schwer löslich in kochendem Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die Säure schmilzt bei 120° und sublimirt in höherer Temperatur unzersetzt. Ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt.

Mit Aetzbaryt erhitzt, zerfällt sie in Kohlensäure und Thymol:

$$\underset{\text{Thymotinsäure}}{C_{11}H_{14}O_3} + BaO = \underset{\text{Thymol}}{C_{10}H_{14}O} + BaCO_3$$

Ihre Salze sind noch wenig untersucht. Man erhält die Thymotinsäure synthetisch, ebenso wie die übrigen wahren Homologen der Salicylsäure, durch Behandlung von Thymol mit Natrium und Kohlensäure:

$$\underset{\text{Thymol-Natrium}}{C_{10}H_{13}NaO} + CO_2 = \underset{\text{Thymotinsaures Natrium}}{C_{11}H_{13}NaO_3}$$

Digitized by Google

Wasserstoffärmere Säuren von der allgemeinen Formel:

$$C_n H_{2n-10} O_3.$$

Zu diesen zählen: Cumarsäure, Paracumarsäure und Phenyloxyacrylsäure. Alle diese Säuren sind nur sehr unvollständig studirt und einander isomer. Wir beginnen mit derjenigen, über deren Structur noch die meisten Anhaltspunkte gegeben sind, der

Phenyloxyacrylsäure.

Typenformel	Structurformel
$\left.\begin{matrix} C_9 H_6 O'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$	$C_6 H_5 \{ C_2 H\, OH\, COOH$

Der oben gegebenen Structurformel entsprechend erscheint die Phenyloxyacrylsäure als Phenylacrylsäure (Zimmtsäure), in welcher 1 At. H der Gruppe $C_2 H_2$ der Seitenkette durch OH ersetzt ist: Phenyloxyacrylsäure.

Zimmtsäure	Phenyloxyacrylsäure
$C_6 H_5 \{ C_2 H_2\, C O_2 H$	$C_6 H_5 \{ C_2 H\, OH\, C O_2 H$

Man erhält die Phenyloxyacrylsäure bei der Behandlung von Phenylchlormilchsäure mit weingeistiger Kalilösung, wobei das Chlor der gechlorten Säure mit 1 At. H als Salzsäure austritt:

$$\underset{\text{Phenylchlormilchsäure}}{C_9 H_9 Cl O_3} - HCl = \underset{\text{Phenyloxyacrylsäure}}{C_9 H_8 O_3}$$

Die Säure ist sehr unbeständig und in freiem Zustande noch nicht in genügender Reinheit dargestellt. Oelige, bei 0° krystallinisch erstarrende Flüssigkeit.

Ihre Salze mit 1 At. Metall krystallisiren leicht.

Cumarsäure.

$$\left.\begin{matrix} C_9 H_6 O'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

Man erhält diese Säure aus dem Cumarin, indem man dasselbe mit starker Kalilauge kocht. Das Cumarin geht dabei unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser in Cumarsäure über (vgl. oben S. 534). Cumarsäure.

Krystallisirt in sehr glänzenden, farblosen Nadeln, die geruchlos sind, bitter schmecken, bei 190° C. schmelzen und in höherer Temperatur sublimiren, wobei sie aber eine theilweise Zersetzung erleiden.

Durch Schmelzen mit Kalihydrat geht sie unter Wasserstoffentwickelung in Salicylsäure über. Daneben wird wahrscheinlich Essigsäure gebildet nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Cumarsäure}}{C_9 H_8 O_3} + 2 H_2 O = \underset{\text{Salicylsäure}}{C_7 H_6 O_3} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_2 H_4 O_2} + 2 H$$

Digitized by Google

Die cumarsauren Salze sind noch wenig studirt, weitere Derivate nicht bekannt.

Paracumarsäure.

Paracumarsäure. Diese der Cumarsäure isomere Säure erhält man aus der Aloë durch Kochen der wässerigen Lösung derselben mit verdünnter Schwefelsäure. Sie steht zur Paraoxybenzoësäure in einem ähnlichen Verhältnisse wie die Cumarsäure zur Salicylsäure.

Die Paracumarsäure krystallisirt in glänzenden, farblosen Nadeln, ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem, am Leichtesten in warmem Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei 179⁰ und liefert lösliche, leicht krystallisirbare Salze mit 1 At. Metall.

Durch Salpetersäure wird sie in Trinitrophenol, durch schmelzendes Kali in Paraoxybenzoësäure verwandelt. Es ist wahrscheinlich, dass dabei Essigsäure gebildet wird und die Reaction nach folgender Gleichung verläuft:

$$\underset{\text{Paracumarsäure}}{\Theta_9H_8\Theta_3} + 2H_2\Theta = \underset{\text{Paraoxybenzoësäure}}{\Theta_7H_6\Theta_3} + \underset{\text{Essigsäure}}{\Theta_2H_4\Theta_2} + 2H$$

Zweiatomige Dicarbonsäuren.

Säuren von der allgemeinen Formel:

$$\Theta_nH_{2n-10}\Theta_4.$$

Man kennt von diesen Säuren nur das Glied $\Theta_8H_8\Theta_4$, welches durch zwei isomere Säuren, beide wenig studirt: Hydrophtalsäure und Hydroterephtalsäure vertreten ist.

Hydrophtalsäure: $\left.\begin{matrix}\Theta_8H_6\Theta_2{}'' \\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$.

Hydrophtalsäure.

Man erhält diese Säure durch Behandlung von Phtalsäure mit Wasserstoff *in statu nascendi*:

$$\underset{\text{Phtalsäure}}{\Theta_8H_6\Theta_4} + 2H = \underset{\text{Hydrophtalsäure}}{\Theta_8H_8\Theta_4}$$

Tafelförmige Krystalle, die bis auf 200⁰ erhitzt werden können, ohne zu schmelzen, oder sich sonstwie zu verändern, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem und in Alkohol, wenig löslich in Aether. Die Lösungen reagiren stark sauer.

Die Hydrophtalsäure liefert beim Erhitzen über 200⁰ Phtalsäureanhydrid, beim Erhitzen mit Natronkalk Benzol, Wasserstoff und Kohlensäure, beim Erwärmen mit Phosphorchlorid Benzoylchlorür, beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure Phtalsäureanhydrid, Benzoësäure und Phtalsäure. Brom liefert ebenfalls Benzoësäure, ebenso schmelzendes Kalihydrat und verdünnte Salpetersäure.

Die Hydrophtalsäure giebt bei der Behandlung mit Basen zwei Reihen von Salzen: saure (mit 1 At. Metall) und neutrale (mit 2 At.

Metall). Die sauren krystallisiren im Allgemeinen leichter, wie die neutralen.

Hydroterephtalsäure, isomer der vorigen, bildet sich bei der Behandlung der Terephtalsäure mit Wasserstoff *in statu nascendi*. Sie ist kaum gekannt. Hydroterephtalsäure.

Säuren von der allgemeinen Formel:

$$C_nH_{2n-10}O_4.$$

Hierher gehören die Säuren der Formeln:

$$C_8H_6O_4$$
$$C_9H_8O_4$$

Ersterer Formel entsprechen drei Säuren: Phtalsäure, Terephtalsäure und Isophtalsäure.

Letzterer Formel entsprechen: Insolinsäure, Mesidinsäure, Uvitinsäure, Isuvitinsäure. Die Uvitinsäure scheint aber mit Mesidinsäure identisch zu sein.

Säuren von der Formel:

$$C_8H_6O_4.$$

Phtalsäure.

$$\left.\begin{matrix}C_8H_4O_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \qquad\qquad C_6H_4\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right.$$

Typenformel. Structurformel.

Die Phtalsäure bildet sich bei der Behandlung des Naphtalins mit verschiedenen oxydirenden Agentien, sowie beim Kochen des Alizarins und Purpurins (s. Krappfarbstoffe) mit Salpetersäure. Phtalsäure.

Weisse Blättchen oder Tafeln, wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem und in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen schmilzt sie und zerfällt dann in Wasser und Phtalsäureanhydrid: $C_8H_4O_3$, lange seideglänzende Nadeln, die bei 128^0 schmelzen und in höherer Temperatur sublimiren. Beim Kochen mit Wasser geht das Anhydrid wieder in Phtalsäure über.

Bei mässigem Erhitzen mit Kalk zerfällt sie in Benzoësäure und Kohlensäure:

$$\underset{\text{Phtalsäure}}{C_8H_6O_4} = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_7H_6O_2} + CO_2$$

Bei der Destillation mit Kalk oder Baryt zerfällt sie in Benzol und Kohlensäure:

$$C_8H_6O_4 + 2H_2O = C_6H_6 + 2CO_2$$

Mit Wasserstoff *in statu nascendi* behandelt, geht die Phtalsäure in Hydrophtalsäure über, indem 2 At. Wasserstoff aufgenommen werden.

Wenn man die Dämpfe der Phtalsäure über erhitzten Zinkstaub leitet, so erhält man Bittermandelöl. Auch wenn man ein Gemenge von phtalsaurem und ameisensaurem Kalk erhitzt, erhält man Bittermandelöl neben Benzol.

Die Phtalsäure ist eine zweibasische Säure und liefert mit 2 At. Metall neutrale, mit 1 At. Metall saure, zum Theil krystallisirbare und lösliche Salze.

Von Derivaten sind ausser den bereits oben erwähnten, Nitrophtalsäure, Dichlor- und Trichlorphtalsäure, das Ammoniaksalz der Phtalaminsäure und Phtalimid: $\left.\begin{matrix} C_8H_4O_2'' \\ H \end{matrix}\right\}N$ dargestellt.

Terephtalsäure: $C_6H_4\left\{\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}\right.$.

Terephtalsäure.

Diese Säure wurde zuerst bei der Oxydation des Terpentinöls durch Salpetersäure erhalten. Sie ist aber ein Oxydationsproduct zahlreicher, dem Benzol homologer Kohlenwasserstoffe, wie wir bereits entwickelt haben, sowie des Cuminols und der Cuminsäure.

Weisses Pulver, oder papierähnliche, seideglänzende Masse. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, löslich in concentrirter Schwefelsäure, auf Zusatz von Wasser unzersetzt daraus abscheidbar. Sublimirt beim Erhitzen unzersetzt, ohne ein Anhydrid zu bilden.

Bei der Destillation über Aetzbaryt zerfällt sie ebenfalls in Kohlensäure und Benzol.

Die Salze der Terephtalsäure sind schwierig darstellbar, nur jene mit Alkalimetallen in Wasser löslich.

Von Derivaten kennt man das Chlorür, das Amid und Nitroterephtalsäure, welche bei der Behandlung mit Schwefelammonium in Amidoterephtalsäure übergeführt wird.

Isophtalsäure.

Isophtalsäure entsteht bei der Behandlung des Isoxylols: C_8H_{10}, eines bei der Destillation von Mesitylol (Mesitylen) mit Kalk erhaltenen Kohlenwasserstoffs mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure. Diese Säure krystallisirt aus siedendem Wasser in zolllangen Nadeln und löst sich auch in Alkohol, wodurch sie sich von der Terephtalsäure unterscheidet. Von der Phtalsäure unterscheidet sie sich durch Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse der Salze.

Säuren von der Formel:

$\mathrm{C_9H_8O_4}$.

Mesidinsäure.

$$\left.\begin{array}{r}\mathrm{C_9H_6O_2}''\\ \mathrm{H_2}\end{array}\right\}\mathrm{O_2} \qquad\qquad \mathrm{C_6H_3}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{CH_3}\\ \mathrm{COOH}\\ \mathrm{COOH}\end{array}\right.$$

Typenformel. Structurformel.

Mesidinsäure

Die Mesidinsäure entsteht neben Trimesinsäure bei vorsichtig geleiteter Oxydation der Mesitylensäure aus Mesitylol (Mesitylen) (vgl. S. 478). Auch bei der Oxydation des Mesitylens mit Salpetersäure wird sie gebildet. Diese Säure scheidet sich aus siedendem Wasser in feinen Nadeln, aus Alkohol in weniger gut ausgebildeten Krystallgruppen aus. Aus der alkoholischen Lösung wird sie durch kaltes Wasser abgeschieden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 287°.

Durch Chromsäure wird sie in Trimesinsäure verwandelt:

$$\underset{\text{Mesidinsäure}}{\mathrm{C_9H_8O_4}} + 3\,\mathrm{O} = \underset{\text{Trimesinsäure}}{\mathrm{C_9H_6O_6}} + \mathrm{H_2O}$$

Sie ist eine starke zweibasische Säure. Ihre Salze sind zum Theil krystallisirbar und nur die mit alkalischer Basis in Wasser leicht löslich.

Mit Mesidinsäure wahrscheinlich **identisch** ist die

Uvitinsäure ist wahrscheinlich identisch mit Mesidinsäure.

Uvitinsäure. Diese Säure entsteht bei der Einwirkung von Baryt auf Brenztraubensäure: $\mathrm{C_3H_4O_3}$, neben anderen Producten (**Uvitonsäure** und Oxalsäure).

Weisses, in kaltem und heissem Wasser sehr wenig lösliches krystallinisches Pulver, leicht löslich in Alkohol und Aether, bei 287° schmelzend, stärker erhitzt, unzersetzt sublimirend. Liefert wie die Mesidinsäure bei der Oxydation Trimesinsäure. Mit Baryt erhitzt, zerfällt sie in **Kohlensäure** und **Toluol**. Auch die Salze zeigen in ihren Löslichkeitsverhältnissen u. s. w. beinahe vollkommene Uebereinstimmung.

Isuvitinsäure.

Isuvitinsäure. Diese der Univitinsäure ähnliche Säure ist eines der Producte, welche bei der Behandlung von **Gummigutt** mit schmelzendem Aetzkali auftreten. Sie bildet dicke, kurze, säulenförmige Krystalle des rhombischen Systems. Ihre Löslichkeitsverhältnisse sind die gewöhnlichen der aromatischen Säuren. Die Säure schmilzt bei etwa 160°. Die Salze sind wenig untersucht. Neben Isuvitinsäure wird beim Schmelzen von Gummigutt mit Kali auch **Brenzweinsäure** gebildet.

Insolinsäure.

Insolinsäure. Diese Säure wurde bei der Oxydation von Cuminsäure, Cuminol, oder auch wohl Cymol durch Chromsäure erhalten und eine bei der Behandlung von **Xylylsäure** (s. d. S. 510) mit Chromsäure erhaltene Säure scheint damit identisch zu sein. Sie gleicht sehr der Terephtalsäure, ist in hoher Temperatur zum Theil unzersetzt sublimir-

bar und sehr schwer löslich. Beim Erhitzen mit Aetzbaryt soll sie Kohlensäure und Benzol liefern. Ihre Salze krystallisiren zum Theil.

Die aromatischen Säuren höherer Atomicität sind meist nur sehr unvollständig studirt. Wir heben daher nur die besser studirten hervor und lassen es bezüglich der übrigen auf Andeutungen bewenden.

Dreiatomige Monocarbonsäuren.

Von diesen ist noch am besten gekannt die

Protocatechusäure.

Syn. Carbohydrochinonsäure.

$$\left.\begin{matrix} C_7H_3O''' \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3 \qquad\qquad C_6H_3\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \\ COOH \end{matrix}\right.$$

Typenformel. Structurformel.

Protocatechusäure, Diese Säure entsteht bei Einwirkung von schmelzendem Kali auf Chinasäure, auf Piperinsäure, auf verschiedene Harze, auf Kaffeesäure, auf Eugenol, auf Thee und auf gewisse Gerbstoffe. Die Protocatechusäure krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser in garbenförmig gruppirten Nadeln und Blättchen, ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem, in Alkohol und Aether. Bei 100° verliert sie ihr Krystallwasser, schmilzt in höherer Temperatur und zerfällt hierauf in Bioxybenzol (Brenzkatechin) und Kohlensäure:

zerfällt beim Erhitzen in Brenzcatechin und Kohlensäure.

$$\underset{\text{Protocatechusäure}}{C_7H_6O_4} = \underset{\text{Brenzkatechin}}{C_6H_6O_2} + CO_2$$

Brom verwandelt die Protocatechusäure in Brom-Protocatechusäure: $C_7H_5BrO_4$, welche bei der Behandlung mit sehr concentrirter Kalilauge durch Substitution von Br durch OH in Gallussäure überzugehen scheint nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Bromprotocatechusäure}}{C_7H_5BrO_4} + KHO = \underset{\text{Gallussäure}}{C_7H_6O_5} + KBr$$

Durch Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure liefert sie ein Gemenge von Brenzkatechin und Hydrochinon.

Die Protocatechusäure reducirt die Salze der edlen Metalle, liefert mit Eisenchlorid eine grüne Lösung, reducirt wahrscheinlich auch Kupferoxydsalze und giebt mit anderen Basen theils basische, theils neutrale Salze.

Sie ist nach ihrem Verhalten, welches ihre oben gegebene Formel ausdrückt, eine dreiatomige, aber nur einbasische Säure.

Auf synthetischem Wege kann man die Protocatechusäure durch Behandlung von Monojodparaoxybenzoësäure mit Aetzkali erhalten:

$$\Theta_6 H_3 \begin{cases} J \\ \Theta H \\ \Theta\Theta_2 H \end{cases} + KH\Theta = \Theta_6 H_3 \begin{cases} \Theta H \\ \Theta H \\ \Theta\Theta_2 H \end{cases} + KJ$$

Monojodparaoxybenzoësäure — Protocatechusäure

Oxysalicylsäure. Diese der Protocatechusäure isomere Säure bildet sich bei Einwirkung von Aetzkali auf Monojodsalicylsäure nach der oben gegebenen Formelgleichung. Diese Säure bildet stark glänzende Nadeln, welche in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid tief königsblau gefärbt. Ihre Salze sind sehr unbeständig. Die Säure schmilzt bei 193° und zerfällt bei stärkerem Erhitzen in Kohlensäure und ein Gemenge von Brenzkatechin und Hydrochinon. Oxysalicylsäure.

Hypogallussäure. Diese den beiden obigen ebenfalls isomere Säure entsteht, wenn Jod- oder Chlorwasserstoffsäure auf Hemipinsäure (ein Zersetzungsproduct des Narcotins) einwirkt. Ihre Lösungen färben sich mit Eisenchlorid blau, welche Farbe durch Ammoniak in Blutroth übergeht. Beim Erhitzen zerfällt sie ebenfalls in Kohlensäure und Brenzkatechin oder Hydrochinon. Hypogallussäure.

Der Formel $\Theta_9 H_{10} \Theta_4$ entsprechen und sind dieser Formel nach, den soeben besprochenen Säuren homolog: Säuren der Formel $\Theta_9 H_{10} \Theta_4$.

Umbellsäure, bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Umbelliferon entstehend. Ihre Löslichkeitsverhältnisse sind jene der aromatischen Säuren. Ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid grün gefärbt. Sie reducirt edle Metalloxyde, ist an der Luft namentlich in alkalischer Lösung sehr veränderlich und giebt beim Schmelzen mit Aetzkali Resorcin. Ihre Salze sind amorph. Umbellsäure.

Hydrokaffeesäure. Diese Säure bildet sich bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Kaffeesäure. Sie ist krystallisirbar, ihre wässerigen Lösungen reduciren Kupfer- und Silberoxydsalze, werden durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt und ihre alkalischen Lösungen bräunen sich an der Luft. Hydrokaffeesäure.

Der allgemeinen Formel

$$\Theta_n H_{2n-10} \Theta_4$$

entsprechen: Säuren der allgemeinen Formel $\Theta_4 H_{2n-10} \Theta_4$.

Kaffeesäure: $\Theta_9 H_8 \Theta_4$, welche sich bei der Einwirkung kochender Kalilauge auf den Gerbstoff der Kaffeebohnen bildet, stellt gelbliche Krystalle des monoklinoëdrischen Systems dar. Ihre Lösungen verhalten sich im Allgemeinen jenen der obigen Säuren ähnlich. Beim Schmelzen mit Aetzkali zerfällt sie in Protocatechusäure und Essigsäure, bei der trockenen Destillation liefert sie Brenzkatechin. Natriumamalgam Kaffeesäure.

in wässeriger Lösung verwandelt sie in Hydrokaffeesäure. Sie steht zur Protocatechusäure, wie es scheint, in derselben Beziehung wie die Zimmtsäure zur Benzoësäure, oder die Cumarsäure zur Salicylsäure.

Hierher gehören noch:

Ferula-

Ferulasäure: $\Theta_{10} H_{10} \Theta_4$, im Schleimharze *Asa foetida* enthalten und

und Eugetinsäure.

Eugetinsäure: $\Theta_{11} H_{12} \Theta_4$, durch Behandlung von Eugensäure mit Natrium und Kohlensäure dargestellt (vgl. w. u.).

Als

Dreiatomige Dicarbonsäure

kann angesprochen werden die wenig gekannte

$$\textbf{Oxyterephtalsäure:}\ \Theta_8 H_6 \Theta_5 \text{ oder } \Theta_6 H_3\begin{cases}\Theta H\\ \Theta\Theta\Theta H.\\ \Theta\Theta\Theta H\end{cases}$$

Oxyterephtalsäure

Diese Säure entsteht bei der Behandlung der Amidoterephtalsäure in wässeriger Lösung mit salpetriger Säure. Ihre Salze sind krystallisirbar, ihre weiteren Eigenschaften nicht beschrieben.

Als wohlcharakterisirte dreiatomige Tricarbonsäure erscheint die bereits öfter erwähnte

Trimesinsäure.

$$\Theta_9 H_6 \Theta_6 \qquad\qquad \Theta_6 H_3\begin{cases}\Theta\Theta\Theta H\\ \Theta\Theta\Theta H.\\ \Theta\Theta\Theta H\end{cases}$$

Empirische Formel. Structurformel.

Trimesinsäure

Diese Säure entsteht bei der Oxydation der Mesitylensäure (vgl. S. 478) mit Chromsäure. Sie ist die dem Trimethylbenzol entsprechende Tricarbonsäure.

Aus heissem Wasser krystallisirt sie in farblosen durchsichtigen harten Prismen, in Alkohol und Aether löst sie sich ziemlich leicht, auch in kaltem Wasser ist sie nicht unlöslich. Sie schmilzt erst über 300°.

Mit Aetzkalk der trockenen Destillation unterworfen, zerfällt sie in Kohlensäure und Benzol:

$$\underset{\text{Trimesinsäure}}{\Theta_9 H_6 \Theta_6} = \underset{\text{Benzol}}{\Theta_6 H_6} + 3\,\Theta\Theta_2$$

Die Trimesinsäure ist entschieden dreibasisch und liefert mit 3 At. Metall zum Theil krystallisirbare und lösliche, zum Theil unlösliche amorphe Salze.

Als vieratomige Monocarbonsäure erscheint die

Gallussäure.

$$\Theta_7 H_6 \Theta_5 \qquad\qquad \Theta_6 H_2 \begin{cases} \Theta H \\ \Theta H \\ \Theta H \\ \Theta\Theta\Theta H \end{cases}$$

Empirische Formel. Structurformel.

Die Gallussäure bildet farblose, seideglänzende Nadeln, die bei 100° C. ihr Krystallwasser verlieren. Sie ist wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und löst sich in Alkohol und Aether ebenfalls leicht auf. Die Lösungen reagiren sauer und haben einen schwach sauren Geschmack, der zugleich zusammenziehend herbe ist. Leimlösung fällt Gallussäure nicht, letztere giebt aber mit Eisenoxydsalzen eine tief-blaue Färbung. Bis auf 210° bis 215° C. erhitzt, zersetzt sie sich vollständig und zerfällt in Kohlensäure und Pyrogallussäure (Trioxybenzol), welche letztere sublimirt: Gallussäure.

zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure u. Pyrogallussäure.

$$\Theta_7 H_6 \Theta_5 = \Theta\Theta_2 + \Theta_6 H_6 \Theta_3$$

Gallussäure Kohlensäure Pyrogallussäure

Durch concentrirte Schwefelsäure wird die Gallussäure gelöst, auf Zusatz von Wasser schlägt sich ein rothes körnig-krystallinisches Pulver nieder, Rothgallussäure: $\Theta_7 H_4 \Theta_4$.

Bei der Behandlung mit salpetersaurem Silber geht die Gallussäure unter Abscheidung von metallischem Silber durch Oxydation in Gerbsäure über. Durch Arsensäure dagegen wird sie in Ellagsäure verwandelt.

Lässt sich in Gerbsäure verwandeln.

Behandelt man Gallussäure mit Acetylchlorid, so tritt Salzsäure aus und es werden je nach den Modalitäten der Einwirkung 1, 2 oder 3 At. Wasserstoff durch Acetyl ersetzt.

Eine derartige Verbindung $\Theta_7 H_3 (\Theta_2 H_3 \Theta)_3 \Theta_5$ ist krystallisirbar.

Mit 1, 2, 3 und auch mit 4 At. Metall bildet die Gallussäure wenig beständige Salze. Bei vorhandener überschüssiger Basis, namentlich überschüssigem Alkali, ziehen die gallussauren Salze rasch Sauerstoff aus der Luft an und färben sich nacheinander gelb, grün, blau, roth und braun unter Bildung von humusähnlichen Stoffen. Gold- und Silbersalze werden von Gallussäure reducirt. Hierauf beruht die Anwendung der Gallussäure in der Photographie.

Es ist auch eine Brom- und eine Dibromgallussäure: $\Theta_7 H_5 Br \Theta_5$ und $\Theta_7 H_4 Br_2 \Theta_5$ dargestellt.

Die Gallussäure ist in geringer Menge in den Galläpfeln, ferner in den Mangokörnern (*Mangifera indica*), in den Blättern der Bärentraube (*Arbutus uva ursi*), in den Früchten der *Caesalpinia coriaria*, im Sumach, in einem Divi-Divi genannten Handelsgerbstoff und in mehreren anderen Pflanzen, der Rhabarberwurzel u. s. w. nachgewiesen. Die Gal-

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

lussäure entsteht bei der Spaltung der Gerbsäure durch Kochen mit verdünnter Salzsäure, durch Kochen der durch Zutritt der Luft noch nicht veränderten Gerbsäurelösung mit kaustischen Alkalien, endlich durch die Wirkung eines in den Galläpfeln enthaltenen Ferments. Wahrscheinlich ist es endlich, dass sie auch bei der Behandlung von Dijodsalicylsäure mit kohlensaurem Kali neben anderen Producten in geringer Menge entsteht.

Lässt man mit Wasser befeuchtete gepulverte Galläpfel bei einer Temperatur von 20° bis 30° C. bei Zutritt von Luft stehen, so geht die Gerbsäure allmählich in Gallussäure über. Aus dem, nach Abgiessen einer braunen Flüssigkeit bleibenden Rückstande, erhält man die Gallussäure durch Auskochen mit Wasser.

Ellagsäure: $\Theta_{14} H_6 \Theta_8$.

Ellagsäure. Diese Säure setzt sich zuweilen aus einem der Luft längere Zeit ausgesetzten Galläpfelauszug, auch aus einem kalten Auszug von Eichenrinde als gelbes Pulver ab und scheint demnach unter nicht näher ermittelten Verhältnissen aus der Gerbsäure zu entstehen; sie ist auch stets der durch Gährung aus Galläpfeln entstandenen rohen Gallussäure beigemengt. Aus Gallussäure entsteht sie durch Oxydation mittelst Arsensäure ($2 (\Theta_7 H_6 \Theta_5) + \Theta = \Theta_{14} H_6 \Theta_8 + 3 H_2 \Theta$). Die Ellagsäure macht ferner den Hauptbestandtheil der unter dem Namen Bezoare bekannten Darmconcretionen einer persischen Ziegenart aus. Die Ellagsäure ist ein blassgelbes, aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver, ohne Geschmack, welches in Wasser und Alkohol nur sehr wenig löslich ist, sich aber in Alkalien mit intensiv gelber Farbe auflöst. Auch in Schwefelsäure ist sie ohne Zersetzung löslich. Die krystallisirte Säure enthält 1 Mol. Krystallwasser, das sie beim Erhitzen auf 100° C. verliert. Stärker erhitzt wird sie zersetzt. Alkalische Auflösungen der Ellagsäure färben sich unter Oxydation derselben allmählich blutroth. Eisenchlorid färbt ihre Lösungen dunkelblau.

Als fünfatomige Monocarbonsäure gehört vielleicht hierher die

Chinasäure.

$\Theta_7 H_{12} \Theta_6$	$\left.\begin{matrix} \Theta_7 H_7 \Theta^{v} \\ H_5 \end{matrix}\right\} \Theta_5$.
Empirische Formel.	Typenformel.

Chinasäure. Diese Säure kommt an Kalk und an organische Basen gebunden in verschiedenen Chinarinden, ausserdem aber auch im Heidelbeerkraute und in den Kaffeebohnen in nicht unbedeutender Menge vor.

Farblose, glänzende, schiefe rhombische Prismen, löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether, bei 155° schmelzend. In höherer Temperatur wird sie in Chinid: $\Theta_7 H_{10} \Theta_5$, das Anhydrid verwandelt, bei

noch stärkerem Erhitzen zerfällt sie in Benzoësäure, Phenol, Benzol, Brenzkatechin und Hydrochinon.

Bleisuperoxyd verwandelt sie unter Abspaltung von Kohlensäure in Hydrochinon:

$$\underset{\text{Chinasäure}}{\Theta_7H_{12}\Theta_6} + \Theta = \underset{\text{Hydrochinon}}{\Theta_6H_6\Theta_2} + \Theta\Theta_2 + 3H_2\Theta$$

Mit Braunstein und Schwefelsäure liefert sie Chinon und Ameisensäure:

$$\underset{\text{Chinasäure}}{\Theta_7H_{12}\Theta_6} + \Theta = \underset{\text{Chinon}}{\Theta_6H_4\Theta_2} + \Theta H_2\Theta_2 + 3H_2\Theta$$

Jodwasserstoff verwandelt sie in Benzoësäure, Phosphorchlorid in Chlorbenzoylchlorid: $\Theta_6H_4Cl\Theta\Theta Cl$, beim Schmelzen mit Aetzkali liefert sie Protocatechusäure.

Innerlich genommen erscheint sie im Harn als Hippursäure wieder.

Von ihren Salzen sind die mit 1 At. Metall besonders leicht darstellbar.

Zu den aromatischen Säuren stehen jedenfalls in sehr naher Beziehung die sogenannten

Flechtensäuren.

Sie kommen in den sogenannten Farbstoffflechten (*Lecanora-* und *Variolaria*arten) entweder fertig gebildet vor, oder entstehen daraus auf mehrfache Weise. Bei der Behandlung mit Alkalien, ja wohl auch schon durch blosses Kochen mit Alkohol oder Wasser, zerfallen sie in eine einfachere Säure und in einen zweiten Körper, der selbst wieder eine Säure, oder aber ein indifferenter Körper ist. Einer der gewöhnlichsten durch solche Spaltungen entstehenden Körper ist die Orsellinsäure, die aber selbst wieder sehr leicht in Orcin und Kohlensäure zerfällt. Flechtensäuren.

Wir erwähnen hier nachstehende Flechtensäuren:

Orsellinsäure: $\Theta_8H_8\Theta_4$, ist eins der allgemeinsten Spaltungsproducte der Flechtenstoffe, krystallisirt in farblosen, bitter und zugleich sauer schmeckenden Prismen, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und färbt sich durch Chlorkalk vorübergehend violett. An ammoniakhaltiger feuchter Luft färbt sich die Orsellinsäure tief roth. Die Säure ist einbasisch und liefert wohlcharakterisirte Salze. Orsellinsäure.

Der trockenen Destillation unterworfen, oder längere Zeit mit Wasser gekocht zerfällt die Orsellinsäure in Orcin und Kohlensäure:

$$\underset{\text{Orsellinsäure}}{\Theta_8H_8\Theta_4} = \underset{\text{Orcin}}{\Theta_7H_8\Theta_2} + \Theta\Theta_2$$

Orsellsäure: $\Theta_{16}H_{14}\Theta_7$. Diese Säure findet sich in einer südamerikanischen, der *Roccella tinctoria* sehr ähnlichen Flechte. Sie bildet farblose, in Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle, färbt sich mit Orsellsäure und Betaorsellsäure.

Chlorkalk blutroth, aber nur vorübergehend und wird an ammoniakhaltiger Luft prächtig roth. Kocht man die Salze der Orsellsäure längere Zeit mit Wasser, so verwandelt sie sich unter Aufnahme von Wasser in Orsellinsäure:

$$\underset{\text{Orsellsäure}}{C_{16}H_{14}O_7} + H_2O = 2\,\underset{\text{Orsellinsäure}}{(C_8H_8O_4)}$$

Auch durch Kochen mit Alkohol wird die Orsellsäure in Orsellinsäure verwandelt.

Eine der Orsellsäure sehr ähnliche in einer Varietät von *Roccella tinctoria* enthaltene Säure hat man Betaorsellsäure genannt.

Erythrinsäure.

Erythrinsäure: $C_{20}H_{22}O_{10}$. Diese Säure ist ein Bestandtheil einiger Varietäten der *Roccella tinctoria*. Sie krystallisirt in farblosen feinen Nadeln, die in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether löslich sind und sich an ammoniakhaltiger, feuchter Luft röthen. Durch Chlorkalk wird sie ebenfalls blutroth gefärbt. Sie ist eine nur schwache Säure.

Beim Kochen mit Alkohol oder mit Wasser, noch schneller aber beim Kochen mit Barythydrat zerfällt die Erythrinsäure in Orsellinsäure und Pikroerythrin:

$$\underset{\text{Erythrinsäure}}{C_{20}H_{22}O_{10}} + H_2O = \underset{\text{Pikroerythrin}}{C_{12}H_{16}O_7} + \underset{\text{Orsellinsäure}}{C_8H_8O_4}$$

Pikroerythrin.

Das Pikroerythrin: $C_{12}H_{16}O_7$, stellt farblose, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, sehr bitter schmeckende Krystalle dar, die sich eben so wie die Erythrinsäure an ammoniakhaltiger Luft roth färben und durch Chlorkalk eine blutrothe Färbung annehmen. Das Pikroerythrin ist indifferent. Mit Wasser, schneller aber mit Aetzbaryt gekocht, zerfällt es in Erythrit, Orcin und Kohlensäure:

$$\underset{\text{Pikroerythrin}}{C_{12}H_{16}O_7} + H_2O = \underset{\text{Erythrit}}{C_4H_{10}O_4} + \underset{\text{Orcin}}{C_7H_8O_2} + CO_2$$

Betaerythrinsäure.

In einer Varietät von *Roccella fuciformis* hat man die der Erythrinsäure homologe Betaerythrinsäure: $C_{21}H_{24}O_{10}$, nachgewiesen. Beim Kochen mit Wasser liefert sie Orsellinsäure und Betapikroerythrin: $C_{13}H_{16}O_6$. Beim Kochen mit Barytwasser liefert letztere Erythrit, Betaorcin und Kohlensäure.

Evernsäure und Everninsäure.

Evernsäure: $C_{17}H_{16}O_7$, kommt in einer *Evernia Prunastri* genannten Flechte vor. Kleine gelbe Krystalle, unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kochendem, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Evernsäure liefert wohlcharakterisirte Salze.

Beim Kochen mit Alkalien spaltet sie sich unter Wasseraufnahme in Orsellinsäure und Everninsäure:

$$\underset{\text{Evernsäure}}{C_{17}H_{16}O_7} + H_2O = \underset{\text{Orsellinsäure}}{C_8H_8O_4} + \underset{\text{Everninsäure}}{C_9H_{10}O_4}$$

Durch längeres Kochen der Evernsäure mit Alkohol bildet sich Everninsäure-Aethyläther und Orsellinsäure-Aethyläther, der aber alsbald wieder in Orcin, Kohlensäure und Alkohol zerfällt.

Everninsäure.

Everninsäure: $C_9H_{10}O_4$, stellt in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Krystalle dar, die weder durch Chlorkalk, noch an ammoniakhaltiger Luft sich färben.

Usninsäure.

Usninsäure: $C_{18}H_{18}O_7$. Diese Säure ist in einer grossen Anzahl von Flechten nachgewiesen, namentlich aber in den *Usnea*-Arten. Sie stellt gelbe glänzende Krystallblättchen dar, die unlöslich in Wasser und schwerlöslich in Alkohol und Aether sind. Mit Basen bildet sie Salze, die sich an der Luft roth färben. Der trockenen Destillation unterworfen, liefert sie Betaorcin: $C_8H_{10}O_2$, einen dem Orcin homologen krystallisirbaren, süssschmeckenden, in Wasser, Weingeist und Aether löslichen, sublimirbaren Körper. Gegen Chlorkalk und Ammoniak verhält sich das Betaorcin wie Orcin.

Vulpinsäure.

Vulpinsäure: $C_{19}H_{14}O_5$. Diese in dem Wolfsmoose (*Cetraria vulpina*) im freien Zustande enthaltene Säure lässt sich durch Behandlung mit Chloroform direct ausziehen und krystallisirt in citronengelben, dicken Prismen. Sie ist einbasisch und liefert meist krystallisirbare Salze.

Beim Kochen mit Barytwasser spaltet sie sich in Alphatoluylsäure (vgl. S. 509), Oxalsäure und Methylalkohol:

$$C_{19}H_{14}O_5 + 4H_2O = 2(C_8H_8O_4) + C_2H_2O_4 + CH_4O$$

Vulpinsäure — Alphatoluylsäure — Oxalsäure — Methylalkohol

Beim Kochen mit Kali dagegen liefert sie Oxatolylsäure, Kohlensäure und Methylalkohol:

$$C_{19}H_{14}O_5 + 3H_2O = C_{16}H_{16}O_3 + 2CO_2 + CH_4O$$

Vulpinsäure — Oxatolylsäure — Methylalkohol

Oxatolylsäure.

Oxatolylsäure: $C_{16}H_{16}O_3$, krystallisirt in farblosen, rhombischen Prismen, die bei 154° schmelzen und in höherer Temperatur sich zersetzen. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge zerfällt sie in Oxalsäure und Toluol:

$$C_{16}H_{16}O_3 + H_2O = C_2H_2O_4 + 2(C_7H_8)$$

Oxatolylsäure — Oxalsäure — Toluol

Cetrarsäure.

Cetrarsäure: $C_{18}H_{16}O_8$. Diese Säure findet sich in der *Cetraria islandica.* Sie stellt nadelförmige, glänzende, intensiv bitter schmeckende Krystalle dar, die in Wasser wenig, in heissem Alkohol dagegen leicht löslich sind. Von ihren Salzen sind die mit Alkalimetallen in Wasser löslich.

Chrysophansäure.

Chrysophansäure: $C_{14}H_{20}O_4$. Die Chrysophansäure wurde in einer Flechte: *Parmelia parietina*, aber ausserdem auch in der Rhabarberwurzel, *Rhadix Rhei*, aufgefunden. Sie ist wahrscheinlich auch in den Sennesblättern enthalten. Sie krystallisirt in glänzenden, gelben Nadeln, die geschmack- und geruchlos, in Alkohol mit tiefrother Farbe löslich sind. Beim Erhitzen sublimirt sie zum grossen Theil unzersetzt. Mit Alkalien bildet die Säure schön tiefrothe Lösungen. Die Salze werden

aber beim Trocknen violett. Concentrirte Salpetersäure führt die Chrysophansäure in einen rothen Körper über, der sich in Ammoniak mit prachtvoll violetter Farbe auflöst.

Zu den aromatischen Verbindungen sind weiterhin noch Naphtalin und die Derivate des Indigos zu zählen.

Naphtalin

$C_{10}H_8$.

Dieser Kohlenwasserstoff ist ein Product der trockenen Destillation zahlreicher organischer Stoffe. Er ist in reichlicher Menge im Steinkohlentheer enthalten. Er entsteht überhaupt, wenn kohlenstoffhaltige Körper, auch einfachere, wie Alkohol und Essigsäure, durch glühende Röhren geleitet werden, ja selbst Sumpfgas giebt beim Glühen durch Verzehnfachung des Moleküls eine kleine Menge Naphtalin (vgl. S. 72).

Eigenschaften.

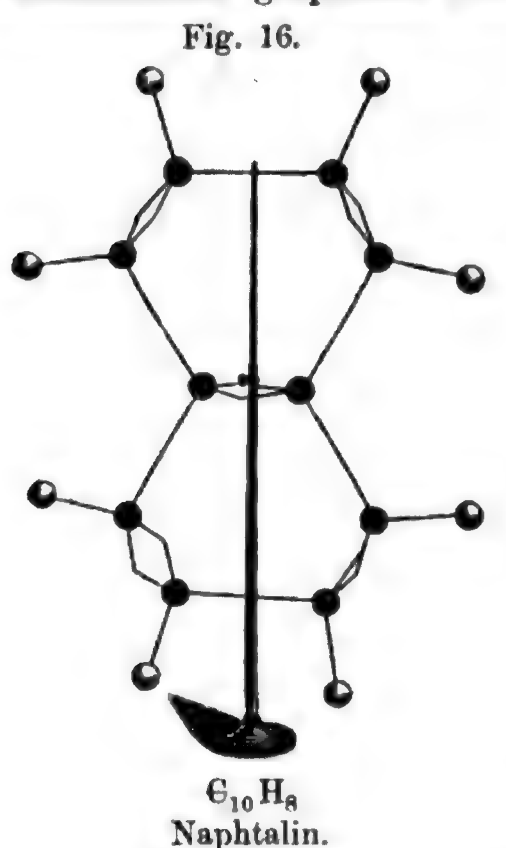
Grosse, farblose Krystallblätter von penetrantem, lange haftendem Geruch und brennendem Geschmack. Das Naphtalin schmilzt bei 79° C., siedet bei 212° C. und sublimirt in glänzenden Krystallen. Die Sublimation erfolgt aber auch schon bei niedrigerer Temperatur. So wie die ätherischen Oele, zu denen es gewissermaassen auch gezählt werden kann, geht es bei der Destillation mit Wasser mit den Wasserdämpfen über. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit leuchtender russender Flamme. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen.

liefert ausserordentlich zahlreiche, denen des Benzols analoge Derivate.

Unter der Einwirkung der verschiedenen chemischen Agentien liefert das Naphtalin eine überaus grosse Menge von Derivaten. Es verbindet sich direct mit 2 At. Cl und Br, es kann in ihm sämmtlicher Wasserstoff allmählich durch Chlor substituirt werden, so dass als Endproduct der Körper $C_{10}Cl_8$ entsteht; es liefert Nitroderivate: Mono-, Bi- und Trinitronaphtalin, geht unter der Einwirkung energischer Oxydationsmittel in Phtal- und Oxalsäure über, liefert Sulfonsäuren, liefert Aminbasen und Amidoderivate, addirt sich zu unterchloriger Säure zu dem Dichlorhydrin des Naphtenalkohols und verhält sich überhaupt dem Benzol vielfach so analog, dass man nicht daran zweifeln kann, dass das Naphtalin entweder Benzolreste selbst, oder doch jedenfalls einen dem Benzolkern ähnlichen Kohlenstoffkern enthalte ($C_{10}A_8$, worin A Verwandtschafts-Einheit bedeutet). Seine grosse Beständigkeit, die Fähigkeit, hohe Temperaturen auszuhalten, so wie der Umstand, dass es den Benzolderivaten vielfach analoge, ja Benzolderivate selbst liefert, sprechen jedenfalls dafür, dass die Kohlenstoffatome in inniger und mehrfacher Bindung stehen und zwar kann man aus gewissen Reactionen des Naphtalins schliessen, dass zwei Atome Kohlenstoff desselben loser wie die übrigen gebunden sind.

Man hat versucht, die Structur des Naphtalins in ähnlicher Weise wie jene des Benzols zu deuten und die Vermuthung ausgesprochen, das Naphtalin entstehe aus der Vereinigung von zwei Benzolen, in welchen zwei Kohlenstoffatome beiden Gruppen gemeinsam sind, wie dies nachstehende graphische Darstellung versinnlicht. Die schwarzen Kugeln des zur Erläuterung von Structurformeln sehr geeigneten Modells bedeuten die Kohlenstoff-, die weissen Kugeln die Wasserstoffatome. Die alternirend einfache und doppelte Bindung der ersteren tritt darin ebenfalls deutlich hervor. Hypothese über die Structur desselben.

Fig. 16.



$C_{10}H_8$
Naphtalin.

Wirklich wird diese symmetrische Gruppirung der Atome im Naphtalin durch mehrere experimentelle Thatsachen wahrscheinlich gemacht; doch ist die Frage über die Structur des Naphtalins noch nicht so geklärt, dass es am Platze wäre, sie in einem Elementarlehrbuche zu discutiren.

Die zahlreichen Derivate des Naphtalins sind von keiner praktischen Bedeutung, wir halten es daher nicht für geeignet, sie, da sie grossentheils auch für die neueren Theorien keine neuen Gesichtspunkte eröffneten, besonders zu beschreiben.

Naphtylamin und Naphtalinfarbstoffe.

Wenn man Mononitronaphtalin: $C_{10}H_7NO_2$, mit reducirenden Agentien behandelt, so erhält man das dem Anilin analoge Naphtylamin, $C_{10}H_7\{NH_2$. Mit Oxydationsmitteln behandelt, liefert dieses Amidoderivat den Anilinfarben ähnliche blaue und violette Farbstoffe. Dieselben haben aber bis jetzt noch keine Verwendung gefunden, da sie an Schönheit denen des Anilins bedeutend nachstehen. Naphtylamin und Naphtalinfarbstoffe.

Chlornaphtalinsäure: $C_{10}H_5ClO_3$.

Wenn man Chlornaphtalintetrachlorid: $C_{10}H_7Cl,Cl_4$, mit Salpetersäure behandelt, so erhält man die sogenannte Chlornaphtalinsäure (Chloroxynaphtylsäure) nach der Gleichung: Chlornaphtalinsäure

$$C_{10}H_7Cl_5 + H_2O + 2O = C_{10}H_5ClO_3 + 4HCl$$

Chlornaphtalintetrachlorid — Chlornaphtalinsäure

Ihrer Zusammensetzung nach könnte die Chlornaphtalinsäure als einfach gechlortes Alizarin (der wesentliche Bestandtheil des

Digitized by Google

Krappfarbstoffes) betrachtet werden und in der That geben beide Körper bei der Oxydation mit Salpetersäure Phtalsäure und Oxalsäure. Allein durch Substitution des Chlors der Chlornaphtalinsäure durch Wasserstoff erhält man kein Alizarin, sondern eine damit nur isomere Substanz.

Naphtylphenol: $\Theta_{10}H_7\{\Theta H$.

Naphtylphenol. Schmilzt man Naphtalinmonosulfonsäure: $\Theta_{10}H_7\{S\Theta_3H$, mit Aetzkali, so erhält man das dem Phenol entsprechende Naphtylphenol oder Monoxynaphtol.

Feine weisse, bei 86° schmelzende Nadeln, die bei 281° sublimiren.

Behandelt man Naphtalindisulfonsäure: $\Theta_{10}H_6\{2S\Theta_3H$, in gleicher Weise, so bildet sich

Dioxynaphtol. **Dioxynaphtol**: $\Theta_{10}H_6\begin{cases}\Theta H\\ \Theta H\end{cases}$, kleine rhombische, in Wasser leicht lösliche Krystalle, in alkalischer Lösung sich rasch zersetzend.

Naphtenalkohol: $\left.\begin{matrix}\Theta_{10}H_8^{IV}\\ H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$.

Naphtenalkohol. Lässt man auf Naphtalin unterchlorige Säure einwirken, so bildet sich das Dichlorhydrin des vieratomigen Naphtenalkohols $\begin{matrix}\Theta_2\\ Cl_2\end{matrix}\begin{cases}\Theta_{10}H_8^{IV}\\ H_2\end{cases}$, dieses aber liefert bei der Behandlung mit Alkalien den Naphtenalkohol in farblosen, in Alkohol und Aether leicht löslichen Prismen. Durch Oxydation mit Salpetersäure verwandelt er sich in die nur sehr unvollständig gekannte Naphtoxalsäure: $\Theta_{10}H_8\Theta_6$.

Eine alkoholische Lösung von Naphtalin giebt mit einer alkoholischen gesättigten Lösung von Trinitrophenol (Pikrinsäure) einen charakteristischen, in schönen gelben Nadeln krystallisirenden Niederschlag. Das rohe aus dem Steinkohlentheer dargestellte Naphtalin reinigt man am Besten nach vorgängiger Sublimation durch Destillation mit Chlorkalk und verdünnter Schwefelsäure, wobei die Verunreinigungen zerstört werden.

Dem Naphtalin jedenfalls sehr nahe verwandt sind:

Chrysen: $\Theta_{12}H_8$,

Chrysen. ein Kohlenwasserstoff, welcher zuerst bei der trockenen Destillation des Bernsteins erhalten, später aber auch im Steinkohlentheer entdeckt wurde. Glänzende, gelbe, bei 240° erst schmelzende Krystalle, in höherer Temperatur sublimirend, in Weingeist nicht, in Aether nur wenig löslich.

Anthracen (Reten): $\Theta_{14}H_{10}$.

Anthracen. Auch dieser Kohlenwasserstoff ist ein Bestandtheil des Steinkohlentheers; er stellt farblose, blättrige Krystalle dar, die bei 213° schmelzen und sich leicht in Aether, Benzol und flüchtigen Oelen, aber schwierig in Alkohol lösen.

Beide Kohlenwasserstoffe geben mit Chlor und Brom Substitutions-

und Additionsderivate und besitzen die Fähigkeit, sich mit Pikrinsäure (Trinitrophenol) zu krystallisirten Verbindungen zu vereinigen. Diese Eigenschaft kann zur Isolirung und Reinigung der Kohlenwasserstoffe benutzt werden.

Indigogruppe.

Unter dem Namen Indigo kommt ein sehr wichtiges Färbematerial in den Handel, welches aus verschiedenen Pflanzen, namentlich *Indigoferaarten*, durch eigenthümliche Manipulationen (vgl. unter Chromogenen und Farbstoffen) gewonnen wird. Indem wir bezüglich der technischen Beziehungen des Indigos auf weiter unten verweisen, handeln wir hier nur diejenigen Verbindungen ab, welche als sogenannte Indigoderivate nach neueren Untersuchungen den aromatischen Verbindungen angehören. Der eigentlich färbende Bestandtheil des Indigos ist das

Indigblau. Indigotin: $\text{Ө}_8H_5N\text{Ө}$.

Man erhält diese Verbindung durch vorsichtige Sublimation des rohen Indigos, oder durch Reduction des letzteren durch eine Mischung von Traubenzucker, Alkohol und Natronlauge, wobei das Chromogen des Indigos: Indigweiss, in Lösung geht. Lässt man diese Lösung an der Luft stehen, so geht das Indigweiss allmählich in Indigblau über, welches sich niederschlägt. Indigblau.

Das Indigblau erscheint entweder als ein rein dunkelblaues, amorphes Pulver, oder stellt, auf dem Wege der Sublimation gewonnen, purpurfarbige Krystallblätter von Kupferglanz dar. Es ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und verdünnten Alkalien. Durch reducirende Agentien wird es in Indigweiss, $\text{Ө}_8H_6N\text{Ө}$, verwandelt, durch weitergeführte Reduction geht es in Indol, Ө_8H_7N, über.

Indigweiss: $\text{Ө}_8H_6N\text{Ө}$,

ist ein weisser, krystallisirbarer, aber nur schwierig rein zu erhaltender Körper, der unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol, Aether und Alkalien ist. Werden seine Lösungen der Luft ausgesetzt, so schlägt sich alsbald Indigblau nieder. Er ist wahrscheinlich in den Indigo liefernden Pflanzen, er ist aber auch in den sogenannten Indigküpen enthalten. Wird das Indigweiss in Lösung mit organischen Zeugen zusammengebracht und das getränkte Gewebe sodann der Luft ausgesetzt, so färbt es sich in Folge der Bildung von Indigblau dauerhaft und ohne Anwendung eines Beizmittels (Blaufärben mit Indigküpen). Wie die Formeln des Indigweisses und Indigblau's ergeben, beruht der Uebergang des ersteren in letzteres auf Austritt von Wasserstoff. Indigweiss.

Indigosulfonsäuren.

Indigo-Sulfonsäuren.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Indigblau schon in der Kälte und ohne Gasentwickelung mit schön dunkelblauer Farbe. Die Lösung des Indigblaues in Schwefelsäure (Indigoschwefelsäure) wird in der Färberei angewendet und dient auch als Reagens. Sie enthält zwei Sulfonsäuren, von denen die eine: $\mathrm{C}_8\mathrm{H}_4\mathrm{N}\Theta,\mathrm{S}\Theta_3\mathrm{H}$, als Cörulinschwefelsäure bezeichnete, sich mit Basen zu amorphen, kupferfarbenen, in Lösung blauen Salzen vereinigt.

Cörulinschwefelsäure.

Das cörulinschwefelsaure Kalium: $\mathrm{C}_8\mathrm{H}_4\mathrm{N}\Theta,\mathrm{S}\Theta_3\mathrm{K}$, stellt einen schön blauen Niederschlag dar, welcher im Grossen bereitet als Indigcarmin in den Handel gebracht wird.

Indigcarmin.

Die zweite Sulfonsäure: Phönizinschwefelsäure, gleicht der vorigen und unterscheidet sich von ihr hauptsächlich durch Unlöslichkeit in verdünnter Schwefelsäure. Ihre Zusammensetzung ist zweifelhaft.

Isatin: $\mathrm{C}_8\mathrm{H}_5\mathrm{N}\Theta_2$.

Isatin.

Das Isatin entsteht bei der Behandlung des Indigos mit energischen Oxydationsmitteln, wie Salpetersäure und Chromsäure. Dasselbe bildet morgenrothe, schön glänzende Prismen, die in kaltem Wasser wenig, leicht aber in kochendem, sowie in Alkohol und Aether löslich sind. Beim Erhitzen schmilzt es und sublimirt zum Theil unzersetzt.

Seine Derivate weisen auf eine nahe Beziehung zu den aromatischen Verbindungen hin.

Das Isatin liefert ausserordentlich zahlreiche Umsetzungsproducte, welche meist auf eine nahe Beziehung zu den aromatischen Verbindungen hinweisen.

So liefert es bei der Behandlung mit Salpetersäure Nitrosalicylsäure und Trinitrophenol (Pikrinsäure), bei der Einwirkung von Alkalien Anthranilsäure (Phenylcarbaminsäure), Anilin und Salicylsäure, bei der Einwirkung von Chlor Chlorisatin und Bichlorisatin, dann aber Trichlorphenol, Trichloranilin und Chloranil (Tetrachlorchinon).

Bei der Behandlung mit verdünnten Alkalien geht das Isatin unter Wasseraufnahme in

Isatinsäure.

Isatinsäure: $\mathrm{C}_8\mathrm{H}_7\mathrm{N}\Theta_3$, über nach der Gleichung: $\mathrm{C}_8\mathrm{H}_5\mathrm{N}\Theta_2 + \mathrm{H}_2\Theta = \mathrm{C}_8\mathrm{H}_7\mathrm{N}\Theta_3$, welche ihrerseits beim Erwärmen wieder in Isatin und Wasser zerfällt.

Von besonderem Interesse sind die Producte der Einwirkung reducirender Agentien auf das Isatin.

Lässt man auf eine alkalische Lösung von Isatin Natriumamalgam einwirken, so verwandelt es sich in

Dioxindol. Hydrindinsäure: $\mathrm{C}_8\mathrm{H}_7\mathrm{N}\Theta_2$.

Dioxindol.

Dieser Körper krystallisirt in nadelförmigen Krystallen, oder auch wohl in grossen gelblichen rhombischen Prismen, die in Wasser, Alkohol

Digitized by Google

und in einem Gemisch von Alkohol und Aether löslich sind. Bis auf 130° erhitzt, verändern sie sich nicht, in höherer Temperatur findet Zersetzung statt. Die wässerige Lösung geht beim Stehen an der Luft wieder in Isatin über.

Dioxindol verbindet sich mit 1 At. Metall zu Salzen, geht aber auch mit Salzsäure eine krystallisirbare Verbindung ein. Die Alkalisalze sind leicht löslich.

Mit Chlor und Brom sowie mit $NƟ_2$ liefert es verschiedene Substitutionsderivate. Es liefert endlich sogenannte Azoverbindungen: Azodioxindol: $Ɛ_8H_6N_2Ɵ_2$ und Azoxindol: $Ɛ_8H_6N_2Ɵ$.

Behandelt man Dioxindol in saurer Lösung mit Natriumamalgam, oder mit Zink und Salzsäure, so geht es über in

Oxindol: $Ɛ_8H_7NƟ$.

Oxindol.

Lange farblose Nadeln, bei 120° schmelzend und bei stärkerem Erhitzen zum Theil unzersetzt sublimirend. Schmilzt in kochendem Wasser, sich darin reichlich lösend und löst sich in Alkohol und Aether. Die Lösungen verwandeln sich beim Eindampfen zum Theil wieder in Dioxindol. Verbindet sich ebenfalls mit Metallen und mit Salzsäure und liefert mit Brom und Salpetersäure Substitutionsderivate. Das Nitro-oxindol: $Ɛ_8H_6(NƟ_2)NƟ$ mit reducirenden Agentien behandelt liefert Amido-oxindol: $Ɛ_8H_6(NH_2)NƟ$.

Indol: $Ɛ_8H_7N$.

Indol.

Behandelt man Oxindol mit erhitztem Zinkstaub, so verliert es auch sein letztes Atom Sauerstoff und geht in Indol über, einen Körper, der unangenehm aromatisch riecht, bei hoher Temperatur unzersetzt sublimirt und sich dabei zu einem krystallinisch erstarrenden Oele verdichtet. Einem mit Salzsäure befeuchteten Spahne ertheilt es eine kirschrothe Färbung. Seine Eigenschaften sind übrigens noch sehr mangelhaft beschrieben.

Theorie der Structur der Indigogruppe.

Theorie der Structur der Indigogruppe. Man kann nach dem Verhalten des Isatins zu reducirenden Substanzen das Indol als die Muttersubstanz und den Ausgangspunkt für die ganze Indigogruppe betrachten, welche einen mit Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff verbundenen Benzolrest enthält, für dessen Vorhandensein in der That alle Reactionen der Indigoderivate sprechen.

Man hat von diesem Standpunkte die Structur des Indols durch die geschlossene Kette:

$$Ɛ_6H_4 \begin{cases} ƐH_2 \\ N \end{cases} ƐH$$

versinnlicht. Ein an den Benzolrest gebundenes Kohlenstoffatom steht mit 2 At. H in Verbindung, vermittelst der vierten Verwandtschaftseinheit aber mit einem zweiten ausserhalb des Benzolrestes befindlichen Kohlenstoffatom, von dessen dann noch freien drei Verwandtschaftsein-

Digitized by Google

heiten eine durch H, zwei aber durch das dreiwerthige Stickstoffatom gesättigt werden, welches durch seine dritte Verwandtschaftseinheit die Kette schliesst und an den Benzolrest angelöthet ist.

Nach dieser Theorie wären die Formeln der Indigoderivate in nachstehende Reihen zu bringen:

NC_8H_7 = Indol
$NC_8H_6(\Theta H)$ = Oxindol
$NC_8H_5(\Theta H)_2$ = Dioxindol
$NC_8H_4(\Theta H)_3$ = Trioxindol. Isatinsäure
$NC_8H_4\Theta\Theta H$ = Isatin
$NC_8H_5\Theta$ = Indigblau.

Oxindol, Dioxindol und Trioxindol gehen parallel dem Phenol, der Oxyphensäure und der Pyrogallussäure, d. h. dem Monoxy-, Bioxy- und Trioxybenzol, das Isatin ist das Anhydrid des Trioxindols und Indigblau Indol, in welchem 2 At. H durch 1 At. zweiwerthigen Sauerstoffs ersetzt sind.

Ein Zwischenproduct der Reduction des Trioxindols ist

Isatid.

Isatid: $C_{16}H_{12}N_2\Theta_4$, ein schmutzig weisses krystallinisches Pulver, welches durch Oxydation wieder in Isatin, durch weitere Redution in Dioxindol übergeht:

Isatin: $C_8H_5N\Theta_2$,
Isatid: $C_{16}H_{12}N_2\Theta_4$,
Dioxindol: $C_8H_7N\Theta_2$.

Indican: $C_{26}H_{31}N\Theta_{17}$?

Indican ist im Harn der Menschen und der Säugethiere enthalten.

Dieses Indigchromogen wurde aus dem Waid: *Isatis tinctoria* durch Extraction desselben mit Alkohol erhalten, ist aber nach neueren Untersuchungen ein constanter Bestandtheil des Harns des Menschen und der Säugethiere.

Das Indican stellt einen hellbraunen, bitter und ekelhaft schmeckenden Syrup dar, der in Wasser und Alkohol leicht löslich ist.

Spaltet sich in Indigblau und Indigglucin

Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet es sich in Indigblau und einen unkrystallisirbaren, süss schmeckenden, zuckerähnlichen Körper, Indigglucin: $C_6H_{10}\Theta_6$:

$$\underset{\text{Indican}}{C_{26}H_{31}N\Theta_{17}} + 2H_2\Theta = \underset{\text{Indigblau}}{C_8H_5N\Theta} + \underset{\text{Indigglucin}}{3(C_6H_{10}\Theta_6)}$$

Dieselbe Spaltung bewirken Fermente.

Bei der Fäulniss des Harns findet dieselbe Spaltung statt, es bildet sich aber dabei meist auch Indigweiss, welches an der Luft in Indigo übergeht. Daher die häufige Bildung blauer Häutchen und Sedimente in faulendem Harn.

Seine Structur ist unbekannt.

Organische Verbindungen unbekannter Constitution.

Erste Gruppe.

Kohlehydrate.

Allgemeiner Charakter. Man versteht unter der Bezeichnung Kohlehydrate eine Reihe aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehender Verbindungen, welche allen Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss von $H_2 \Theta$ enthalten, und deren allgemeine Formel daher

$$\text{\Theta}_x H_{2n} \Theta_n$$

ist. Sie sind alle indifferent, d. h. besitzen weder den ausgesprochenen Charakter von Säuren, noch den von Basen, sie sind nichtflüchtig, fest und zwar theils krystallisirt, theils histologisch organisirt, theils endlich amorph. Bei der trocknen Destillation geben sie saure Producte und als Endproduct der Zersetzung durch oxydirende Agentien Oxalsäure. Salpetersäure führt sie in Zucker- oder auch wohl Schleimsäure, schliesslich aber in Oxalsäure über und giebt als Monohydrat angewandt Nitroverbindungen. Verdünnte Säuren führen die meisten in Traubenzucker über.

Die Kohlehydrate sind in den pflanzlichen Organismen sehr verbreitet, einige kommen aber auch im Thierorganismus vor. Nur wenige sind künstlich darstellbar. Ihre chemische Constitution ist noch nicht genügend erforscht, um sie in das System einreihen zu können; ihre Radicale sind unbekannt. Jedenfalls gehören sie in die Classe höherer Alkohole, Aether und Aldehyde.

Die bis nun bekannten Kohlehydrate sind folgende:

Digitized by Google

Cellulose.

Syn. Pflanzenzellstoff.

$C_6H_{10}O_5$.

Eigenschaften.

Die reine Cellulose besitzt je nach dem Material, aus dem sie dargestellt wurde, ein abweichendes äusseres Aussehen und zeigt häufig noch die Form des pflanzlichen Gewebes, welches zu ihrer Bereitung diente.

Im Allgemeinen ist sie weiss, geschmack- und geruchlos, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln: in Wasser, Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, in verdünnten Säuren und verdünnten Alkalien. Dagegen löst sie sich in Kupferoxyd-Ammoniak zu einer klaren, blauen, etwas klebrigen Flüssigkeit auf. Salzsäure aber fällt sie wieder aus dieser Lösung. In concentrirter Schwefelsäure quillt sie anfangs auf, löst sich aber dann vollständig und auf Zusatz von Wasser scheiden sich weisse Flocken aus, die ähnlich wie Stärkemehl durch Jod blau gefärbt werden. Es beruht auf diesem Verhalten eine Reaction auf Cellulose: befeuchtet man nämlich Cellulose haltende Gewebe mit Jodlösung und setzt hierauf concentrirte Schwefelsäure zu, so färben sich die aus Cellulose bestehenden Theile derselben blau. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird die Cellulose in Traubenzucker verwandelt, durch schmelzendes Kalihydrat und längeres Kochen mit Salpetersäure in Oxalsäure. Durch Salpetersäuremonohydrat, oder ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure geht sie in eine Nitroverbindung: Pyroxylin (Schiessbaumwolle) über. Bei der trocknen Destillation giebt sie saure Producte, worunter Essigsäure und empyreumatische Oele (Kreosot u. a.).

Wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker verwandelt.

Vorkommen.

Vorkommen. Die Cellulose ist der wesentliche Bestandtheil und vielleicht auch der einzige der Zellmembran der Pflanzen, daher im Pflanzenreiche allgemein und zwar bis zu den niedersten Gliedern herab verbreitet. Die Baumwolle ist fast reine Cellulose. Im Thierreiche findet sich die Cellulose als Bestandtheil des Mantels der Tunicaten (*Ascidiae* und *Thaliadae*). In den Pflanzen kommt übrigens die Cellulose häufig, so namentlich im Holz mit anderen Stoffen: den sogenannten incrustirenden Materien, verbunden vor, die theils in den Zellen abgelagert sind, theils die Wände derselben durchdringen und die Cohäsionsverhältnisse der Cellulose in den verschiedenen Pflanzen bedingen.

Darstellung.

Darstellung. Die einfachste Methode, Cellulose rein darzustellen, besteht darin, dass man Leinwand, Baumwolle oder Hollundermark durch Behandlung mit den verschiedenen Auflösungsmitteln von allen löslichen Stoffen befreit. Man erreicht dies am besten, indem man die Substanz zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Kalilauge auskocht, hierauf zur Zerstörung der färbenden Stoffe mit Chlorwasser behandelt und nun noch so lange mit verdünnter Essig-

säure, Alkohol, Aether und Wasser auszieht, als diese Lösungsmittel noch etwas aufnehmen.

Feines Filtrirpapier ist übrigens fast reine Cellulose.

Praktische Bemerkungen.

Praktische Bemerkungen. Die Cellulose ist der wesentliche Bestandtheil der aus pflanzlichen Stoffen gewebten Zeuge, des Hanfs, Flachses, der Baumwolle, ferner des Papiers. Bei der Verfertigung der Zeuge kommt es darauf an, die Cohäsion und faserige Beschaffenheit der Materialien möglichst zu erhalten, während die Papierfabrikation dieselbe möglichst vollständig zerstört. Die Papierbereitung beruht im Uebrigen auf der Darstellung einer ziemlich reinen Cellulose, insofern dabei chemische Verhältnisse in Betracht kommen.

Holz.

Das Holz besteht aus Cellulose und sogenannten incrustirenden Materien, enthält aber überdies noch geringere oder grössere Mengen von Gummi, Harzen, Albuminaten u. dgl. m. nebst Wasser und anorganischen Salzen, die beim Verbrennen des Holzes als Asche zurückbleiben.

Auch die sogenannte Waldwolle, die aus den grünen völlig ausgewachsenen Nadeln von *Pinus sylvestris* bereitet wird, indem man dieselben in Wasser einer Art Gährung unterwirft und hierauf damit eine Reihe mechanischer Operationen vornimmt, besteht im Wesentlichen aus Cellulose.

Pyroxylin. Schiessbaumwolle: $C_6H_7(N\Theta_2)_3\Theta_5$.

Schiessbaumwolle.

Man erhält diese Nitroverbindung, wie bereits oben erwähnt wurde, durch Einwirkung von Salpetersäure-Monohydrat, oder eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Baumwolle. Ohne sich in der Säure zu lösen, oder ihr äusseres Ansehen irgendwie zu ändern, verwandelt sich die Baumwolle in eine Nitroverbindung, die als Cellulose betrachtet werden kann, in der 3 At. H durch 3 $N\Theta_2$ ersetzt sind. Demnach wird ihre Bildung durch die Formelgleichungen:

$$C_6H_{10}\Theta_5 + 3(HN\Theta_3) = C_6\overbrace{H_7 . 3(N\Theta_2)}\Theta_5 + 3H_2\Theta \text{ oder:}$$
$$C_6H_{10}\Theta_5 + 3(HN\Theta_3) = C_6H_7N_3\Theta_{11} + 3H_2\Theta$$

erläutert.

Die Schiessbaumwolle unterscheidet sich durch ihr Aussehen durchaus nicht von gewöhnlicher Baumwolle, dagegen ist sie aber in hohem Grade explosiv. Durch Schlag, oder in höherer Temperatur verbrennt sie nämlich unter Verpuffung sehr rasch und ohne Kohle zu hinterlassen. Aus diesem Grunde hat man die Schiessbaumwolle als Ersatzmittel des Schiesspulvers empfohlen. In der That hat sie eine weit grössere Propulsivkraft als das Schiesspulver, allein dieser Vorzug wird aufgewogen durch gewisse Nachtheile. Man wendet sie aber mit Vortheil zum Felsensprengen an. Da sie von den stärksten chemischen Agentien: namentlich von Säuren und Alkalien, von Chromsäure und übermangansaurem Kali u. s. w. nicht angegriffen wird, kann man sie auch mit Vortheil benutzen, um starke Säuren, Laugen, leicht zersetzbare Lösungen, wie Lösungen von Chromsäure, übermangansaurem Kali u. dergl. zu filtriren.

Die beim Verbrennen der Schiessbaumwolle auftretenden Gase sind Kohlensäure, Kohlenoxyd, Stickstoff, Stickoxyd und wahrscheinlich noch

andere. In feuchtem Zustande zersetzt sie sich allmählich. Durch reducirende Agentien: durch Essigsäure und metallisches Eisen, wird sie wieder in gewöhnliche Wolle verwandelt.

Die Auflösung der Schiesswolle in einem Gemisch von Alkohol und Aether führt den Namen Collodium.

Die Schiessbaumwolle ist in Wasser und Weingeist unlöslich, auch in einem Gemisch von Alkohol und Aether löst sie sich nicht immer auf. Nach einer gewissen Methode aber dargestellt, löst sie sich in einem Gemisch von Alkohol und Aether zu einer klebrigen, etwas opalisirenden dicken Flüssigkeit auf, die das sogenannte Collodium darstellt. Dieses auf eine Fläche aufgestrichen, lässt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine feine aber feste, vollkommen durchsichtige und für Wasser vollkommen undurchdringliche Haut zurück.

Hierauf beruht die Anwendung des Collodiums in der Chirurgie als Verband- und Klebmittel und in der Photographie, in der es sehr wichtig geworden ist. Auch zur Darstellung des elektrischen Papiers wird es benutzt.

Darstellung.

Darstellung. Es sind viele Vorschriften zur Bereitung der Schiessbaumwolle angegeben. Die gewöhnlichsten Methoden sind folgende: Man taucht gereinigte, mit kohlensaurer Natronlösung gewaschene Baumwolle in ein Gemisch von 1 Thl. rauchender Salpetersäure und 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure ein, lässt sie einige Minuten lang darin, wirft sie hierauf in viel Wasser, wäscht sie vollständig aus und trocknet sie bei einer 50° C. nicht übersteigenden Temperatur. Oder man bringt 1 Thl. gereinigte Baumwolle in ein noch warmes Gemisch von 20 Thln. Salpeter und 31 Thln. concentrirter Schwefelsäure, lässt mindestens 24 Stunden einwirken und behandelt dann die Wolle wie oben. Die so dargestellte Schiesswolle ist zur Collodiumbereitung geeignet.

Unter gewissen, nicht näher gekannten Verhältnissen scheint sich durch Einwirkung von Salpetersäuremonohydrat auf Baumwolle eine, der Schiesswolle in ihren Wirkungen ähnliche Verbindung, von der Zusammensetzung: $\Theta_6 H_8 (N\Theta_2)_2 \Theta_5$ zu bilden, demnach Dinitrocellulose, während die Schiesswolle Trinitrocellulose ist.

Auch aus anderen Arten von Cellulose erhält man der Schiesswolle ähnliche explodirende Verbindungen.

Amylum.

Syn. Stärke, Stärkemehl.

$\Theta_6 H_{10} \Theta_5$

Amylum.

Dieses der Cellulose isomere, histologisch organisirte Kohlehydrat stellt ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver dar, welches unter dem Mikroskop untersucht, aus 0,185 bis 0,082 Mm. im Durchmesser haltenden ovalen, runden, länglichen, farblosen Körnchen besteht, die sich durch concentrisch geschichteten Bau und starkes Lichtbrechungsvermögen charakterisiren. Die concentrischen Schichten derselben werden

Digitized by Google

besonders deutlich, wenn man die Stärke bis auf 200° C. erwärmt und hierauf mit Wasser befeuchtet.

Das Amylum ist in kaltem Wasser, in Alkohol und Aether unlöslich. Wird es mit Wasser von 72° C. behandelt, so quillt es auf und verwandelt sich in jene klebrige Masse, die man Kleister nennt. Diese Veränderung: die Kleisterbildung, ist aber keine eigentliche Lösung, sondern nur ein sehr bedeutendes Aufquellen. Denn lässt man das Wasser gefrieren, so scheidet sich die Stärke wieder in feinen Häutchen ab. Verdünnte Säuren führen in der Kälte die Stärke noch rascher in Kleister über. In der Wärme mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, geht das Amylum zuerst in Dextrin und dann in Traubenzucker über.

Amylum geht durch verdünnte Schwefelsäure in Dextrin und Traubenzucker über,

Diese Umwandlung benutzt man zur Darstellung des Traubenzuckers im Grossen. Salpetersäure löst in der Kälte das Amylum auf, aus dieser Lösung wird durch Wasser eine explosive Nitroverbindung: das Xyloïdin, gefällt. Beim Erhitzen mit Salpetersäure bildet sich Oxalsäure.

und färbt sich durch Jod blau, durch Brom orange.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt ferner die Stärke gegen Jod und Brom. Durch Jod wird sie nämlich schön dunkelblau gefärbt und man kann durch dieses Verhalten mittelst Stärkekleister noch sehr geringe Mengen von freiem Jod nachweisen. Die blaue Färbung, welche die Amylumkörnchen durch Jod annehmen, scheint übrigens nicht von einer chemischen Verbindung herzurühren; beim Kochen verschwindet die blaue Färbung, kommt aber beim Erkalten wieder zum Vorschein. Brom färbt die Stärke schön orangegelb, was ebenfalls als Reagens auf Brom benutzt wird.

Beim Erhitzen auf 160° C. bildet sich aus der Stärke Dextrin.

Bis auf 160 bis 200° C. vorsichtig erhitzt, verwandelt sich das Amylum in Dextrin, bei stärkerem Erhitzen wird es zersetzt und liefert bei der trocknen Destillation dieselben Producte wie der Zucker. Erhitzt man es mit gespannten Wasserdämpfen, so geht es ebenfalls in Dextrin und dann in Traubenzucker über. Ein Zusatz von einer sehr kleinen Menge Schwefelsäure befördert diese Umwandlung

Durch gewisse Fermente: Diastas, Speichel u. a., wird die Stärke ebenfalls in Zucker verwandelt.

Von grosser Wichtigkeit ist das Verhalten der Stärke gegen gewisse Fermente. Bei dem Keimen der Gerste und anderer Cerealien entwickelt sich ein stickstoffhaltiger, jedoch noch nicht rein dargestellter Körper: Diastas, welcher die Fähigkeit besitzt, unter den für Gährungsvorgänge überhaupt erforderlichen Bedingungen grosse Quantitäten Stärke in Dextrin und Traubenzucker zu verwandeln, welcher sonach ein Ferment für Stärke darstellt. Aehnlich wie Diastas wirkt aber auf Stärke der Speichel, ausserdem noch andere thierische Stoffe: Bauchspeichel, Blutserum, Galle u. a. m. Concentrirte Schwefelsäure bildet beim Zusammenreiben mit Stärke eine eigenthümliche, noch nicht näher studirte Säure.

Bei der Behandlung mit Chlor oder Braunstein und Salzsäure liefert das Amylum Chloral.

Der Stärkekleister wird an der Luft allmählich sauer unter Bildung von Milchsäure.

In Kupferoxyd-Ammoniak löst sich das Amylum nicht.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Amylum gehört zu den verbreitetsten Stoffen des Pflanzenreichs. Es ist stets in den Pflanzenzellen eingelagert, kommt in allen Pflanzen vor und findet sich besonders reichlich im Mark der Bäume, im Perispermum und den Cotyledonen der Cerealien, den Leguminosen, den Kastanien, Eicheln, vielen Wurzeln, Zwiebeln und Knollen. Das Stärkemehl ist daher auch ein Bestandtheil des Mehles, der Kartoffeln und vieler anderer pflanzlicher Nahrungsstoffe.

Die Grösse der Amylumkörnchen in den verschiedenen Pflanzen ist verschieden. Der Durchmesser der Kartoffelstärkekörnchen beträgt 0,185 Mm., jener der Amylumkörnchen von *Chenopodium Quinoa* 0,002 Mm.

Arrow-root.

Arrow-root. Unter diesem Namen kommt ein Stärkemehl in den Handel und wird als Arznei- und Nahrungsmittel angewendet, welches aus der westindischen Pfeilwurzel: *Maranta arundinacea*, der Wurzel von *Curcuma angustifolia* und dem Wurzelstock der *Tacca pinnatifida* dargestellt wird.

Sago. Tapioca.

Das, Sago genannte, Stärkemehl wird aus dem Marke des Stammes gewisser Palmen und einiger Cycadeen, — Tapioca, im Wesentlichen ebenfalls Stärkemehl, aus der Wurzel von *Jatropha Manihot* gewonnen.

Darstellung.

Darstellung. Die Gewinnung der Stärke besteht häufig nur in einer mechanischen Abscheidung derselben. So gewinnt man die Kartoffelstärke, indem man die Kartoffeln, um die Pflanzenzellen, in denen die Stärke eingeschlossen ist, zu zerstören, auf einem Siebe zerreibt und sie hierauf so lange durch fliessendes Wasser auswäscht, als dieses noch milchig abfliesst. Aus dieser milchigen Flüssigkeit setzt sich bald die Stärke zu Boden und kann dann durch wiederholtes Abschlämmen von mechanischen Beimengungen befreit werden. Die Weizenstärke gewinnt man aus Weizenmehl auf ähnliche Weise, oder dadurch, dass man Weizenkörner in Wasser aufquellen lässt, sie hierauf zerdrückt und die Masse durch Sauerteig in Gährung versetzt, wodurch unter Bildung von Milchsäure und Essigsäure der Kleber zerstört wird, während das Stärkemehl unangegriffen bleibt und durch Schlämmen rein erhalten werden kann.

Das gewöhnliche, in den Handel kommende Stärkemehl ist Kartoffel- oder Weizenstärkemehl.

Praktische Bemerkungen.

Praktische Bemerkungen. Das Stärkemehl ist der Ausgangspunkt für die Gewinnung des Weingeistes und gewöhnlichen Branntweins, für die Fabrikation des Bieres und für die Darstellung von Dextrin und künstlichem Traubenzucker.

Ueberführung der Stärke in Zucker durch den Maischprocess bei der Branntwein- und Bierfabrikation.

Den gewöhnlichen Weingeist und Branntwein gewinnt man bekanntlich aus Kartoffeln und gewissen Cerealien. Diese aber enthalten nur Spuren von Zucker, wohl aber viel Stärke. Alkohol aber kann sich nur durch die Gährung des Zuckers bilden, denn die Stärke ist nicht der geistigen Gährung fähig. Aus diesem Grunde besteht die erste Hauptoperation bei der Branntweinfabrikation darin, die Stärke der Kartoffeln oder Cerealien in Traubenzucker zu verwandeln. Dies geschieht durch den sogenannten Maischprocess. Bereits weiter oben wurde erwähnt, dass sich beim Keimen der Samen der Cerealien ein Ferment entwickelt, welches grosse Mengen von Stärke in Zucker verwandeln kann. Dieses Ferment ist namentlich in gekeimter Gerste und allen jenen Cerealien enthalten, die zur Fabrikation des Weingeistes Anwendung finden. Bei der Fabrikation des Getreidebranntweins lässt man die

Körner, nachdem sie in Wasser eingeweicht sind (Einquellen), keimen, bis die sich bildenden Keime eine gewisse Länge erreicht haben. Der Keimprocess wird hierauf unterbrochen und das gekeimte Getreide getrocknet, wodurch es in Malz verwandelt wird. Dieses, welches einerseits Stärkemehl und anderseits das Ferment *Diastas* enthält, wird nun gemaischt, d. h. vorher passend zerkleinert (geschroten), mit Wasser von 60 bis 70° C. behandelt, wodurch die Stärke in Zucker übergeführt wird. Die nun zuckerhaltige Flüssigkeit wird hierauf durch Bierhefe in geistige Gährung versetzt. Da die Kartoffeln beim Keimen keine Diastase entwickeln, so werden sie zur Kartoffelbranntweinfabrikation mit der nöthigen Menge Gerstenmalz eingemaischt.

Bei der Bierfabrikation ist das Material Gerstenmalz. Das Maischen wird so geleitet, dass ein Theil der Stärke nur in Dextrin und der andere in Zucker verwandelt wird, was dadurch geschieht, dass ein Theil der Maische nur bis auf etwa 70° C. erwärmt, ein anderer aber gekocht wird, wodurch man die Zuckerbildung hemmt. Bei diesem Verfahren kommen Dextrin und Zucker in Lösung, während gewisse andere Stoffe: Cellulose, Kleber, Pflanzenalbumin und unverändertes Stärkemehl, als sogenannter Malzteig sich abscheiden. Die Lösung (Bierwürze) wird hierauf unter Zusatz von Hopfen bis zu einem gewissen Grade eingekocht, abkühlen gelassen, geklärt und dann durch Bierhefe bei möglichst niederer Temperatur in geistige Gährung versetzt (vergl. S. 145).

Physiologische Verhältnisse des Amylums als Nahrungsmittel.

In physiologischer Beziehung ist das Stärkemehl dadurch wichtig, dass es ein Bestandtheil vieler vegetabilischer Nahrungsmittel, so namentlich des Brodes, der Mehlspeisen, der Kartoffeln und vieler Gemüse ist. Das Stärkemehl dieser Nahrungsstoffe kann, da es unlöslich ist, als solches nicht resorbirt werden, es wird aber im Organismus grösstentheils in Dextrin und Zucker verwandelt; diese Umwandlung beginnt schon in der Mundhöhle durch die Wirkung des Speichels, geht aber besonders energisch im Darmcanal durch die Einwirkung des pancreatischen und Darmsaftes vor sich.

Weitere technische Anwendungen der Stärke.

In der Technik findet, abgesehen von der Bier- und Branntweinfabrikation, die Stärke auch noch zum Verdicken der Farben und Appretiren der Zeuge und zur Darstellung von Dextrin und Traubenzucker Anwendung.

Xyloïdin.

Xyloïdin: $\Theta_6 H_9 (N\Theta_2)\Theta_5$. Dieser durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Stärke sich bildende Nitrokörper ist weiss, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, explodirt durch Schlag und verbrennt bei 180° C. mit Heftigkeit. Durch reducirende Agentien geht er wieder in Stärke über. Nach obiger Formel wäre er Nitramylon.

Dem Amylum sich in ihren Eigenschaften am meisten nähernde und damit isomere Kohlehydrate sind:

Inulin.

Inulin. Diese stärkemehlähnliche Substanz ist in den Wurzeln vieler Pflanzen der Ordnung *Compositae*, u. a. in *Inula Helenium*, *Helianthus tuberosus*, in den Cichorienwurzeln, besonders reichlich aber in den Wurzelknollen der Dahlien (Georginen) enthalten. Das Inulin ist ein der Stärke sehr ähnliches weisses Pulver, welches in kochendem Wasser ohne Kleisterbildung löslich ist und durch Jod nicht blau gefärbt wird. Die Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Seine übrigen Eigenschaften kommen aber mit denen des Amylums überein.

In Kupferoxyd-Ammoniak ist es löslich.

Lichenin.

Lichenin. Moosstärke. Dieser Körper ist in einigen Flechten, namentlich *Cetraria islandica*, enthalten. Bildet in den Pflanzenzellen eine homogene aufgequollene Masse und wird aus isländischem Moose gewonnen, indem man dasselbe mit kaltem Wasser, das etwas kohlensaures Natron enthält, erschöpft und hierauf mit Wasser auskocht, welches das Lichenin löst und beim Erkalten als eine farblose Gallerte abscheidet. Beim Trocknen verwandelt es sich in eine harte, halb-durchsichtige Masse, die in kaltem Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in kochendem Wasser dagegen löslich ist und darin beim Erkalten zu einer Gallerte aufquillt. Durch Jod wird es bald blau, bald grünlich gefärbt. Sein übriges Verhalten ist das des Amylums.

Paramylon.

Paramylon ist in Gestalt weisser kleiner Körner in einer Infusorienspecies: *Euglena viridis* enthalten und kann daraus auf mechanischem Wege ausgeschlämmt werden. Es ist ein weisses, in Wasser, verdünnten Säuren und Ammoniak unlösliches Pulver, welches sich in Kali löst, daraus aber durch Salzsäure als opalisirende Gallerte abgeschieden wird. Diastas führt das Paramylon nicht in Zucker über, wohl aber rauchende Salzsäure. Jod ruft keine bestimmte Färbung hervor.

Glycogen.

Glycogen. Zuckerbildende Substanz der Leber. Diese in der Leber der Säugethiere und des Menschen, neben einem nach dem Tode selbe in Zucker umwandelnden Ferment, enthaltene Substanz wird aus Menschenlebern einfach dadurch gewonnen, dass man die Leber mit Wasser so lange ausspritzt, als das Wasser noch milchig abläuft, aus der Flüssigkeit das Albumin durch Kochen coagulirt und das Filtrat mit Alkohol versetzt, wodurch das Glycogen gefällt wird. Man löst dasselbe in Wasser auf, kocht die Lösung unter Zusatz von etwas Essigsäure, wobei gewöhnlich noch ein Rest von Albuminaten sich abscheidet und fällt wieder mit Alkohol. Durch Aether wird es von Fett befreit.

Das gereinigte Glycogen stellt ein schneeweisses, mehlartiges Pulver dar, welches unter dem Mikroskop keinerlei Organisation zeigt; es ist geschmack- und geruchlos, quillt in Wasser kleisterartig auf und löst sich beim Erwärmen rasch zu einer opalisirenden Flüssigkeit. Jod bewirkt maronenbraune bis dunkelrothe Färbung. Speichel, Pancreassaft, Lebersaft, Blut, Diastas und verdünnte Säuren verwandeln es sehr rasch in Traubenzucker; Salpetersäure giebt in der Kälte Xyloidin, beim Kochen Oxalsäure. Zuweilen wird es in Gestalt einer gelblichweissen, gummiähnlichen Masse erhalten, deren übrige Eigenschaften sonst keine Verschiedenheiten darbieten.

Es scheint verschiedene Wassermengen chemisch binden zu können, denn die Analysen verschieden dargestellter Präparate gaben die Formeln: $\Theta_6 H_{10} \Theta_5$, $\Theta_6 H_{12} \Theta_6$ und $\Theta_6 H_{14} \Theta_7$.

Von Kupferoxyd-Ammoniak wird das Glycogen gelöst und durch Salzsäure aus der Lösung wieder gefällt.

Digitized by Google

Gummi.

$C_6H_{10}O_5$.

Unter der allgemeinen Bezeichnung Gummi begreift man eine gewisse Anzahl mit der Cellulose und mit Amylum isomerer Kohlehydrate, die sich in Wasser zu klaren, stark klebrigen und klebenden Flüssigkeiten lösen, oder damit aufquellen, aus ihren wässerigen Lösungen durch Alkohol niedergeschlagen werden, geschmack- und geruchlos sind und durch verdünnte Säuren in Traubenzucker übergehen. Man theilt sie zweckmässig ein in Gummi.

A. In Wasser wirklich lösliche Gummiarten (Arabin, Dextrin).

B. Mit Wasser schleimig aufquellende Gummiarten (Bassorin, Cerasin, Pflanzenschleim).

A. In Wasser lösliche Gummiarten.

1. Arabisches Gummi, Arabin, Arabinsäure.

Farblose oder gelbliche Massen von glasähnlichem Glanz, mehr oder minder vollkommener Durchsichtigkeit und muschligem Bruch. In kaltem Wasser vollständig zu einer sauer reagirenden klebrigen Flüssigkeit löslich, die einen faden Geschmack besitzt, den polarisirten Lichtstrahl nach links ablenkt und beim Eindampfen zu einer gesprungenen durchsichtigen Masse eintrocknet. Das Gummi verbindet sich mit Basen (daher und wegen der sauren Reaction der Name Arabinsäure) zu wenig beständigen Verbindungen. Seine Lösungen werden durch basisch-essigsaures Bleioxyd und kieselsaures Kali gefällt, in Alkohol ist das arabische Gummi wie alle Gummiarten vollständig unlöslich, es wird daher aus seinen wässerigen Lösungen auch durch Alkohol vollständig ausgefällt. Arabisches Gummi.

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es in Traubenzucker verwandelt, Salpetersäure führt es in Oxalsäure und Schleimsäure über. Diastas ist ohne Einwirkung darauf. Bei der trocknen Destillation verhält es sich wie die übrigen Kohlehydrate.

Vorkommen. Das arabische Gummi ist ein Bestandtheil des Saftes vieler Pflanzen, in gewissen Pflanzenfamilien, so den Mimosen und Cicadeen, besonders reichlich enthalten. Zuweilen fliesst es freiwillig aus. Dies ist besonders der Fall bei mehreren in Arabien, Aegypten und am Senegal vorkommenden Acaciaarten, welche das arabische Gummi des Handels liefern. Dieses enthält noch einige durch Alkohol ausziehbare Beimengungen und hinterlässt beim Verbrennen 2 bis 3 Procent Asche. Vorkommen.

Das arabische Gummi hält wegen der klebrigen Beschaffenheit seiner Lösung in Wasser fein vertheilte Körper suspendirt. Hieraufberuht seine An-

Digitized by Google

Anwendungen des Gummis. Dinte. Emulsio gummosa und oleosa.

wendung zur Bereitung der Dinte und gewisser Arzneiformen, der *Emulsio gummosa* und *oleosa*. Die *Emulsio gummosa* ist eine Auflösung von arabischem Gummi in Mandelmilch, die *Emulsio oleosa* eine mit Mandelöl versetzte Auflösung von arabischem Gummi. Die gewöhnliche Dinte ist eine Flüssigkeit, in der durch einen Gehalt an arabischem Gummi das Färbende: gerbsaures und gallussaures Eisenoxyduloxyd: ein schwarzblauer Niederschlag, fein vertheilt, schwebend (suspendirt) erhalten wird.

Das Gummi findet ausserdem in der Färberei und als Klebemittel eine vielfache Anwendung.

2. Dextrin, Stärkegummi.

Dextrin.

Dieses Gummi wurde im Blute der Herbivoren und in grosser Menge im Pferdefleische nachgewiesen; es bildet sich aus Amylum bei Einwirkung höherer Temperatur, durch Diastas, durch Kochen mit verdünnten Säuren; auch bei der Behandlung des arabischen Gummis mit verdünnter Schwefelsäure entsteht es als Zwischenproduct.

Das Dextrin kommt in seinem äusseren Ansehen und in den meisten Eigenschaften mit dem gewöhnlichen Gummi überein; wie dieses ist es namentlich auch in Wasser vollkommen löslich. Von der Verschiedenheit des Ursprungs abgesehen, unterscheidet es sich vom arabischen Gummi dadurch, dass seine Lösung die Polarisationsebene des Lichtes stark nach rechts dreht (daher der Name Dextrin), dass es bei der Behandlung mit Salpetersäure keine Schleimsäure, sondern nur Oxalsäure giebt, dass es endlich von Bleiessig nicht gefällt wird. Durch Diastas und verdünnte Säuren wird es in Traubenzucker verwandelt.

Gewinnung.

Gewinnung. Da das Dextrin die natürlichen Gummiarten in ihren meisten Anwendungen vollkommen ersetzt und billiger zu stehen kommt, wird es im Grossen fabrikmässig dargestellt. Die gewöhnlichste Methode ist folgende: Man befeuchtet Stärkemehl mit Wasser, welchem etwa 2 Proc. Salpetersäure zugesetzt werden, lässt an der Luft trocknen und erhitzt dann auf 110° C.

Eine ältere Methode besteht darin, das Stärkemehl für sich auf 210° C. zu erhitzen. Dieses pulverförmige und gelbliche Dextrin wurde als sogenanntes Leiocome in den Handel gebracht. Auch durch Einwirkung von Malz (Diastas) auf Stärke wird es erzeugt. Es ist daher im Biere enthalten. Wenn durch die Einwirkung des Diastas sich die Stärke aufgelöst hat und man erhitzt rasch zum Kochen, so wird die weitere Umwandlung des Dextrins in Traubenzucker verhindert, kocht man aber nicht, so verwandelt sich das Dextrin allmählich vollständig in Zucker.

Die Anwendungen des Dextrins sind die des Gummis.

B. Mit Wasser nur aufquellende Gummiarten.

Bassorin

Bassorin.

ist der wesentliche Bestandtheil des Traganthgummis, *Gummi Tragacanthae*, welches in weissen, bis gelblich-weissen durchscheinenden Körnern,

oder bandförmig gewundenen Stücken in den Handel kömmt und aus gewissen im Orient vorkommenden Astragalusarten (*Astragalus verus* und *A. creticus*) ausfliesst, — ferner des Bassoragummis, eines von einigen Acaciaarten abstammenden Gummis. Diese beiden Gummiarten, sowie das Kirschgummi enthalten neben Arabin einen Stoff, welcher im Wasser nicht eigentlich löslich ist, damit aber zu einer durchsichtigen, dicken schleimigen Flüssigkeit aufquillt. Dieser Stoff ist Bassorin genannt worden. In Alkalien löst er sich leicht auf. Derselbe ist übrigens noch sehr unvollkommen studirt.

Pflanzenschleim.

Man versteht darunter einen im Pflanzenreiche sehr verbreiteten und mit dem Bassorin wahrscheinlich identischen Stoff, der, seiner Zusammensetzung nach mit dem Gummi übereinstimmend, so wie das Bassorin mit Wasser nur aufquillt und namentlich mit kochendem Wasser dickliche schleimige Flüssigkeiten bildet, die thierischem Schleim in ihren physikalischen Charakteren sehr ähnlich sind. Durch verdünnte Schwefelsäure wird der Pflanzenschleim in Traubenzucker verwandelt, durch Salpetersäure in Schleimsäure und Oxalsäure. Pflanzenschleim

Besonders reich an Pflanzenschleim sind gewisse Samen, Knollen und Wurzeln. So die Samen von *Plantago Psyllium* (Flohsamen), von *Linum usitatissimum* (Leinsamen), die Quittenkerne, die Wurzeln von *Althaea officinalis* (Althäaschleim), die Knollen mehrerer einheimischer Orchideen (Salepschleim), gewisse Seealgen (Knorpeltangschleim) u. a. m.

Man benutzt sie vorzugsweise in der Medicin zur Bereitung schleimiger Decocte, die ihre Eigenschaft, einhüllend und suspendirend zu wirken, ihrem Gehalte an Pflanzenschleim verdanken.

Zucker.

Unter diesem generellen Namen begreift man eine Anzahl, zunächst durch den Lebensprocess von Pflanzen und Thieren erzeugter, grösstentheils krystallisationsfähiger, indifferenter Kohlehydrate, die einen mehr oder minder süssen Geschmack besitzen. Nach ihrem Verhalten gegen bestimmte Fermente müssen sie in zwei Gruppen gebracht werden. Die eine Gruppe:

A. Die gährungsfähigen Zuckerarten umfassend, begreift solche Stoffe in sich, die unter der Einwirkung der Bierhefe sich direct oder indirect in Alkohol und Kohlensäure spalten, d. h. mit anderen Worten: der geistigen Gährung fähig sind. Die zweite Gruppe:

B. Nichtgährungsfähige Zuckerarten, umfasst eine Reihe süss schmeckender Kohlehydrate, die der geistigen Gährung nicht fähig sind.

A. Gährungsfähige Zuckerarten.

Traubenzucker.

Syn. Stärkezucker, Krümelzucker, Harnzucker, Glucose.

$$\Theta_6 H_{12} \Theta_6 + H_2 \Theta.$$

Traubenzucker. Diese Zuckerart krystallisirt selten in deutlichen, wohlausgebildeten Krystallen, sondern meist in warzigen, krümlichen Massen, die sich unter dem Mikroskop aus kleinen rhombischen Tafeln bestehend erweisen. Der Traubenzucker schmeckt süss, jedoch weniger süss, wie der gewöhnliche Zucker (Rohrzucker), ist in Wasser und in Weingeist löslich und bewirkt in seinen Lösungen eine Ablenkung der Polarisationsebene des Lichtes nach rechts. Aus Alkohol krystallisirt, enthält er kein Krystallwasser und schmilzt erst bei 146° C., während der krystallwasserhaltende schon bei 86° C. schmilzt, wobei er sein Krystallwasser vollständig verliert. In höherer Temperatur wird er unter Bräunung und Wasserverlust in einen Körper verwandelt, der nicht mehr süss schmeckt, nicht mehr gährungsfähig ist und die Formel: $\Theta_{12} H_{18} \Theta_9$ haben soll. Man nennt diesen Körper

Caramel. Caramel. Es ist eine braune, in Wasser und Weingeist leicht lösliche und grosse Mengen Wasser oder Weigeist braun färbende Substanz, die als Surrogat für Kaffee und zur Bereitung künstlichen Rums Anwendung findet. In noch höherer Temperatur zersetzt sich der Traubenzucker vollständig, unter Entwickelung von Kohlenoxyd, Kohlensäure, Sumpfgas und Bildung von Essigsäure, Aceton, Aldehyd, Furfurol und anderen Producten,

Assamar. worunter ein bitter schmeckender Stoff: Assamar.

Mit Basen geht der Traubenzucker einige wenig beständige Verbindungen ein; so mit Baryt und mit Bleioxyd. Man nennt solche Verbindungen Saccharate.

Saccharate.

Traubenzucker-Kochsalz. Mit Chlornatrium verbindet sich der Traubenzucker ebenfalls zu einer in sehr schönen Krystallen anschiessenden Verbindung, die man erhält, wenn man zuckerhaltigen Harn (den Harn von Harnruhrkranken) mit Kochsalzlösung versetzt, krystallisiren lässt. Ihre Formel ist: $2(\Theta_6 H_{12} \Theta_6) 2 NaCl + H_2\Theta$. Eine zweite Verbindung, die sich zuweilen neben der ersten bildet, und sehr grosse Krystalle darstellt, ist nach der Formel: $2(\Theta_6 H_{12} \Theta_6), NaCl$ zusammengesetzt. Mit Bromnatrium giebt er ebenfalls eine schön krystallisirte Doppelverbindung: $2(\Theta_6 H_{12} \Theta_6), NaBr$.

Auch mit organischen Säuren verbindet sich der Traubenzucker zu wenig stabilen Verbindungen, deren Charakter jener der weiter unten zu beschreibenden Glucoside ist. Die Eigenschaften dieser Verbindungen sind aber noch nicht genauer studirt.

Der Traubenzucker verhält sich den Aldehyden vielfach ähnlich. So oxydirt er sich bei Gegenwart starker Basen sehr leicht. Erhitzt man

eine Traubenzuckerlösung mit Aetzkali, so nimmt sie alsbald eine dunkelbraune Färbung an; setzt man hierauf Salpetersäure zu, so entwickelt sich ein stechender Geruch nach gebranntem Zucker und Ameisensäure (Moore's Zuckerprobe). Aus Kupferoxydlösungen scheidet der Traubenzucker bei Gegenwart freier Alkalien schon in der Kälte, rascher bei gelindem Erwärmen rothes Kupferoxydul, oder gelbes Kupferoxydulhydrat ab; diese Reduction des Kupferoxyds findet auch dann noch statt, wenn die Lösung nur 0,0001 Zucker enthält. Es beruht hierauf eine Methode zur Ausmittelung des Traubenzuckers (Trommer's Zuckerprobe) und ein Verfahren, den Zuckergehalt einer Lösung auf volumetrischem Wege quantitativ zu bestimmen (Fehling's Methode), auf die wir weiter unten zurückkommen werden.

Der Traubenzucker verhält sich den Aldehyden vielfach ähnlich und reducirt namentlich schon in der Kälte Kupferoxydsalze in alkalischer Lösung zu Oxydul.

Bei der Reduction des Kupferoxyds durch Traubenzucker in alkalischer Lösung entsteht eine krystallisirbare, als Oxymalonsäure bezeichnete und mit der Tartronsäure vielleicht identische Säure von der Formel $Є_3 H_4 Ɵ_5$, ausserdem wahrscheinlich Ameisensäure, Oxalsäure und ein gummiähnliches, indifferentes Kohlehydrat, welches durch Schwefelsäure wieder in Zucker verwandelt wird.

Auch aus Wismuth-, Silber-, Gold-, Platin- und Quecksilberlösungen scheidet der Zucker beim Kochen die Metalle aus, aus Sublimatlösung Calomel. (Versilberungsflüssigkeit für Glas enthält Zucker.) Mit concentrirter Schwefelsäure bildet der Traubenzucker eine gepaarte Schwefelsäure: die Zuckerschwefelsäure, Salpetersäure führt ihn in Zuckersäure und Oxalsäure über. Starke Basen erzeugen daraus Glucinsäure: $Є_4 H_6 Ɵ_3$, eine unkrystallisirbare, gelbliche Masse; bei der Destillation liefert er unter anderen Producten Aceton und Metaceton, mit concentrirten Säuren abgedampft, wird er in schwarze humusähnliche Massen verwandelt, ebenso durch Zinnchlorid; durch Oxydationsmittel wie Mangansuperoxyd, oder chromsaures Kali und Schwefelsäure wird aus dem Traubenzucker Ameisensäure erzeugt, durch Schmelzen mit Kalihydrat Essigsäure, Propionsäure und als Endproduct Kohlensäure und Oxalsäure.

ebenso Silber-, Gold-, Quecksilberoxydul- und Wismuthsalze. Zuckerschwefelsäure. Glucinsäure.

Von besonderer Wichtigkeit ist das Verhalten des Traubenzuckers gegen gewisse Fermente.

Verhalten des Traubenzuckers gegen Fermente, gegen Hefe.

Wird eine Traubenzuckerlösung bei mittlerer Temperatur mit Hefe: eine mikroskopische Pflanze auf der niedersten Stufe der Organisation, (*Torula Cerevisiae*), unter den für Gährungsvorgänge überhaupt erforderlichen Bedingungen zusammengebracht, so verwandelt er sich in Alkohol und Kohlensäure und zwar derart, dass 1 Mol. Traubenzucker 2 Mol. Alkohol und 2 Mol. Kohlensäure liefert:

Geistige Gährung.

1 Mol. Traubenzucker	$Є_6 H_{12} Ɵ_6$	=
2 „ Alkohol . . .	$Є_4 H_{12} Ɵ_2$	
2 „ Kohlensäure .	$Є_2 \quad Ɵ_4$	
	$Є_6 H_{12} Ɵ_6$	

Alkohol und Kohlensäure sind aber nicht die einzigen dabei entste-

henden Producte, denn in der vergohrenen Flüssigkeit finden sich häufig auch geringe Mengen von Glycerin und Bernsteinsäure, unter Umständen auch höhere Alkohole, wie Amylalkohol und fette Säuren.

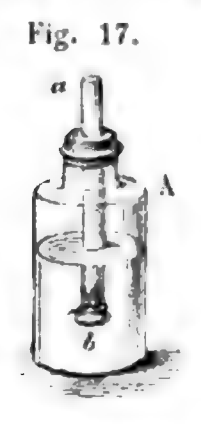
Hefe, Bildung und Eigenschaften derselben.

Die Hefe entwickelt sich in zuckerhaltigen Flüssigkeiten, die zugleich stickstoffhaltige eiweissartige Stoffe und phosphorsaure Salze enthalten, wie im Traubensafte, der Bierwürze, wenn diese Flüssigkeiten mit der Luft in Berührung sind oder waren. Die klaren Flüssigkeiten trüben sich allmählich, gerathen in Gährung und es scheiden sich die trübenden Substanzen in Gestalt einer grauen, schäumenden, breiartigen Masse von bitterem Geschmack und saurer Reaction ab. Dies ist die Hefe. Unter dem Mikroskop untersucht, zeigt sie sich aus kleinen ovalen, nicht selten perlschnurartig aneinandergereihten einfachen Zellen oder Bläschen (Hefekügelchen) bestehend. Dieselben haben eine Zellenmembran und einen flüssigen Inhalt. Erstere ist Cellulose, letzterer ein stickstoffhaltiger eiweissartiger Körper. Ausserdem enthalten sie Aschenbestandtheile, namentlich phosphorsaure Salze. Man unterscheidet Oberhefe, die sich bildet, wenn die zuckerhaltigen Säfte oder Würzen bei einer Temperatur von 18° bis 25° C. gähren und Unterhefe, die vorzugsweise dann gebildet wird, wenn die Gährung bei niederer Temperatur von 0° bis + 7° C. vor sich geht. Beide sind Zellenpflanzen, die Oberhefe aber pflanzt sich durch Knospenbildung fort, während die Unterhefe sich wahrscheinlich in der Art vermehrt, dass die einzelnen Zellen platzen und aus jedem Körnchen des Inhalts sich eine neue Zelle bildet. In ihrer Wirkung auf Zuckerlösungen unterscheiden sich Oberhefe und Unterhefe dadurch, dass Erstere eine stürmische Gährung, Letztere aber eine langsame und regelmässige hervorruft.

Ober- und Unterhefe.

Die Wirkung der Hefe auf Zuckerlösungen findet nur dann statt, wenn die Hefekügelchen mit der Zuckerlösung in unmittelbare Berührung kommen. Bringt man in ein mit Zuckerwasser gefülltes Glas *A*, Fig. 17, mittelst eines durchbohrten Korks eine an beiden Enden offene Glasröhre *a*, die man aber vorher am Ende *b* mit Fliesspapier gut überbunden und hierauf mit Hefe gefüllt hat, so geht natürlich eine Diffusion der Zuckerlösung und der Flüssigkeit, in der die Hefenkügelchen suspendirt sind, vor sich, demungeachtet aber tritt die Gährung nur in der Röhre *ab* ein, in der die Zuckerlösung mit den Hefenzellen in unmittelbare Berührung kommt, während in dem äusseren Gefässe der Zucker keine Veränderung erleidet.

Fig. 17.



Unwirksamwerden der Hefe.

Die Hefe wird durch alle jene Momente unwirksam, die wir S. 70 als die Fermente unwirksam machend hervorgehoben haben, so durch Austrocknen, durch Erhitzen bis auf 100° C., durch Behandlung mit Alkohol, Säuren und Alkalien. Es ist schliesslich hervorzuheben, dass zum Eintritt der geistigen Gährung eine gewisse Verdünnung der Zuckerlösung nothwendig ist (concentrirte Zuckerlösungen gähren nicht) und

dass die Gegenwart einer gewissen Menge freier Säure und im Falle nur sehr wenig Hefe zugesetzt wurde, die Anwesenheit phosphorsaurer Salze und stickstoffhaltiger Körper sie begünstigt, alkalische Beschaffenheit der zuckerhaltigen Flüssigkeit, oder zu grosse Menge freier Säure sie verzögert.

Durch neuere sehr ausgedehnte, aber allerdings noch keineswegs völlig abgeschlossene Untersuchungen über die geistige Gährung scheint soviel nachgewiesen, dass die Wirkung der Hefe bei der Gährung auf einer chemischen Wechselwirkung zwischen ihr und dem vorhandenen Zucker beruhe; dass ferner die während der Gährung stattfindende Vermehrung und Neubildung der Hefe auf Kosten der Elemente des Zuckers erfolge (vergl. Gährung im Allgemeinen), dass endlich die Hefe zu ihrer Entwickelung Sauerstoff bedürfe, welchen sie der Luft entnehme, wenn diese den Zutritt hat, aber bei Abschluss derselben dem Zucker selbst. Die Gährung erschiene demnach als ein chemisch-physiologischer Vorgang und die Hefe als wahre Pflanze. Eine Gleichung aber, welche ausdrückt, warum bei dieser Wechselwirkung zwischen Zucker und Hefe, als die einzigen in erheblicher Menge auftretenden Endproducte nur Alkohol und Kohlensäure erscheinen, ist vorläufig nicht möglich.

Verhalten des Traubenzuckers gegen faulende thierische Stoffe. Milchsäure- und Buttersäuregährung.

Anders verhält sich der Traubenzucker gegen gewisse andere Fermente, namentlich gegen faulende thierische Membranen und faulende stickstoffhaltige Stoffe überhaupt. Mit diesen Fermenten bei mittlerer Temperatur zusammengebracht, verwandelt er sich zuerst in Milchsäure, dann in Buttersäure. Diese Umsetzung lässt sich in nachstehender Weise versinnlichen:

1 Mol.	Traubenzucker	$\mathrm{C}_6\mathrm{H}_{12}\Theta_6 =$	Milchsäuregährung
2 „	Milchsäure	$2(\mathrm{C}_3\mathrm{H}_6\ \Theta_3) =$	
2 „	„	$\mathrm{C}_6\mathrm{H}_{12}\Theta_6 =$	Buttersäuregährung
1 „	Buttersäure	$\mathrm{C}_4\mathrm{H}_8\ \Theta_2$	
2 „	Kohlensäure	$\mathrm{C}_2\ \ \Theta_4$	
4 „	Wasserstoff	H_4	
		$\mathrm{C}_6\mathrm{H}_{12}\Theta_6$	

Schleimige Gährung.

Unter gewissen, nicht genauer gekannten Umständen erleiden Traubenzuckerlösungen eine Veränderung, die man die schleimige Gährung des Zuckers nennt. Der Zucker wird dabei in eine schleimige, der Cellulose ähnliche Substanz verwandelt, während gleichzeitig Milchsäure und Mannit auftritt. Diese Art von Gährung findet zuweilen in geringhaltigen weissen Weinen statt. Der Mannit entsteht hier offenbar durch einen Reductionsprocess, indem aus einer Wasserzersetzung, oder sonst wie frei werdender Wasserstoff sich auf den Zucker überträgt. Mannit ist $\mathrm{C}_6\mathrm{H}_{14}\Theta_6$. Traubenzucker $\mathrm{C}_6\mathrm{H}_{12}\Theta_6$. Die Umwandlung des Zuckers in Mannit erfolgt demnach, indem Ersterer 2 At. H aufnimmt.

Vorkommen.

Vorkommen. Der Traubenzucker ist ein Bestandtheil des Saftes der Trauben, Pflaumen, Kirschen, Feigen und vieler anderer süsser Pflanzenfrüchte, er ist krystallisirt abgelagert auf den Rosinen, trocknen Feigen und anderem getrockneten Obste zu beobachten. Er ist ausserdem

im Honig enthalten. Im Thierreiche findet er sich theils normal, theils pathologisch in verschiedenen Flüssigkeiten und Geweben. Normal findet er sich im Dünndarminhalte und Chylus, nach dem Genusse stärkemehl- und zuckerhaltiger Nahrungsmittel, im Lebervenenblute und spurenweise auch im Blute anderer Gefässe, in der Leber der Säugethiere und des Menschen, im bebrüteten und unbebrüteten Hühnerei, im Harn des Fötus der Kuh und des Schafes, im Harn schwangerer Frauen, in der Amnios- und Allantoisflüssigkeit der Rinder, Schafe und Schweine. Pathologisch ist er oft in sehr bedeutenden Mengen im Harn der Menschen enthalten, die an *Diabetes mellitus* (zuckerige Harnruhr), leiden, er findet sich im Harn überhaupt alsbald nach Reizung oder Verletzung der *medulla oblongata*. Bei *Diabetes mellitus* ist er übrigens auch in den meisten übrigen Se- und Excreten nachweisbar.

Bildung.

Bildung. Der Traubenzucker ist das einzige Kohlehydrat, welches mit allen seinen ihm zukommenden Eigenschaften künstlich dargestellt werden kann. Man kann den Traubenzucker aus allen übrigen Kohlehydraten gewinnen. Aus Cellulose und Gummi durch Behandlung mit verdünnten Säuren, aus Amylum und Dextrin durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, durch Diastas, aus den meisten anderen Zuckerarten durch die Einwirkung von verdünnten Säuren und gewissen Salzen; in der Leber erzeugt er sich aus dem darin vorkommenden Glycogen durch die Einwirkung des Leberferments, im übrigen thierischen Organismus aus Stärke, die von aussen mit den Nahrungsmitteln in den Körper gelangt, durch das Ferment des Speichels, Bauchspeichels, Darmsaftes u. s. w. Der Traubenzucker bildet sich endlich bei der Spaltung der Glucoside, gewisser, weiter unten näher zu beschreibender organischer Verbindungen, durch verdünnte Säuren oder gewisse Fermente, doch ist dabei zu bemerken, dass der bei der Spaltung der Glucoside erhaltene Zucker häufig mit dem Traubenzucker nicht identisch ist. Aus der Bildung des Traubenzuckers bei der Behandlung der Cellulose mit verdünnten Säuren folgt von selbst, dass man Traubenzucker aus Holz, aus Papier und Leinwand gewinnen könne, wie es in der That der Fall ist.

Darstellung.

Darstellung. Die einfachste Methode, Traubenzucker darzustellen, besteht darin, Honig mit kaltem Weingeist zu behandeln, welcher den unkrystallisirbaren Zucker auszieht und die wässerige Lösung des Rückstandes nach vorgängiger Entfärbung mit Thierkohle zur Krystallisation zu bringen. Aus diabetischem Harn gewinnt man ihn, indem man den Harn im Wasserbade zur Syrupconsistenz abdampft und hierauf längere Zeit an einen kühlen Ort stellt, wobei der Traubenzucker auskrystallisirt. Man reinigt ihn durch wiederholtes Umkrystallisiren.

Wegen seiner mehrfachen technischen Anwendungen stellt man den Traubenzucker fabrikmässig dar und zwar aus Stärke, indem man dieselbe längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure kocht, die Schwefelsäure durch Kreide abscheidet, das Filtrat über Knochenkohle filtrirt und zur Consistenz eines steifen Syrups concentrirt. Dieser wird als solcher unter dem Namen Stärke-

syrup in den Handel gebracht, oder man lässt ihn bis zur Krystallisation stehen und bringt den Zucker unter der Bezeichnung Stärkezucker in den Handel. Auch durch die Einwirkung von Malzauszug auf Stärke wird Stärkezucker dargestellt.

Praktische Bemerkungen. Der Traubenzucker ist ein Bestandtheil des Traubensaftes, der Bierwürze, der Branntweinwürze; von der Quantität, in welcher er darin enthalten ist, hängt ganz wesentlich die Qualität der daraus zu bereitenden Getränke ab. Es ist daher wichtig, den Gehalt obiger Lösungen an Zucker zu kennen. Auch in medicinischer Beziehung kann eine Gewichtsbestimmung des in diabetischem Harn enthaltenen Zuckers von Werth erscheinen, um seine Ab- oder Zunahme und damit auch Ab- oder Zunahme des Leidens zu constatiren. Praktische Bemerkungen.

Die Methoden, deren man sich zur Ermittelung des Zuckergehaltes von Lösungen bedient, gleichviel, ob es sich dabei um Traubenzucker oder Rohrzucker handelt, fasst man unter der allgemeinen Bezeichnung Saccharimetrie zusammen. Die üblichen Bestimmungsmethoden lassen sich in drei Classen theilen: 1) Die aräometrische Probe; 2) die optische Probe; 3) das chemische Verfahren. Ihr näheres Detail gehört in technologische und analytische Handbücher, wir beschränken uns daher hier auf folgende Bemerkungen. Saccharimetrie.

Die aräometrische Probe besteht in der Bestimmung des specifischen Gewichtes der Zuckerlösungen von unbekanntem Gehalt durch eigens zu diesem Zwecke construirte Aräometer: sogenannte Saccharimeter. Aräometrische Probe.

Die optische Probe basirt auf der Erfahrung, dass der Zucker in Lösungen den polarisirten Lichtstrahl ablenkt, sowie dass das Drehungsvermögen derselben ihrem Zuckergehalte proportional ist. Kennt man daher den Drehungswinkel, der durch eine Zuckerlösung in dem Polarisationsapparate hervorgerufen wird, so kennt man damit den Zuckergehalt der Lösung. Es sind Polarisationsapparate construirt, welche den procentischen Zuckergehalt in den Apparat eingeschalteter Zuckerlösungen durch einfache Messung des Drehungswinkels angeben, und die sich daher für die Technik und Physiologie, wo es sich um eine schnell, sicher und auch in den Händen weniger Geübter leicht ausführbare Methode handelt, besonders eignen. Optische Probe. Polarisationsapparat.

Von den chemischen Proben soll die Fehling'sche etwas näher erläutert werden. Sie beruht darauf, dass Traubenzucker aus alkalischen Kupferoxydlösungen Kupferoxydul ausscheidet. Kennt man nun den Gehalt einer titrirten, aus Kupfervitriol, weinsaurem Kali-Natron und Natronlauge bereiteten Kupferoxydlösung an Kupfer, so kann man, wenn man ermittelt, wie viel von der Zuckerlösung von unbekanntem Gehalt erforderlich ist, um aus der Kupferlösung genau alles Kupfer als Oxydul zu fällen, daraus die Menge des Zuckers berechnen. Diese Methode eignet sich nur für Traubenzucker. Die Kupferlösung (Fehling'sche Flüssigkeit) ist gewöhnlich so titrirt, dass 10 CC. derselben 0,05 Grm. Traubenzucker entsprechen, d. h. es muss zu 10 CC. der Kupferlösung zur vollständigen Reduction derselben so viel Zuckerlösung zugesetzt werden, dass darin gerade 0,05 Grm. Traubenzucker enthalten sind. Diese Methode eignet sich besonders für die Ermittelung des Zuckergehalts des Harns. Chemische Proben. Fehling's Methode.

Auch aus der bei der Gährung entwickelten Kohlensäure kann man den Gehalt einer Zuckerlösung berechnen, doch leidet diese Methode an einigen Fehlerquellen, deren Eliminirung ihre Einfachheit sehr beeinträchtigt.

Digitized by Google

Gallisiren des Weins.

Der in den Handel gebrachte Stärkezucker wird zur Bereitung von Weingeist und zum Gallisiren des Weines angewendet. Das Gallisiren des Weins ist ein Verfahren, um in schlechten Jahren, wo in Folge mangelhaften Reifens der Trauben der Saft viel freie Säure und wenig Zucker enthält, noch einen trinkbaren Wein zu erzeugen. Dies geschieht gewöhnlich dadurch, dass man den Traubensaft um so viel mit Wasser verdünnt, dass der Säuregehalt desselben der eines normalen Traubensaftes wird und hierauf so viel Traubenzucker zusetzt, dass der Zuckergehalt ebenfalls dem eines normalen Traubensaftes gleichkommt. Man leitet hierauf die Gährung in gewöhnlicher Weise ein. Schlecht bereitete gallisirte Weine enthalten auch nach der Gährung noch einen bedeutenden Ueberschuss von unvergohrenem Zucker. Auch bei der gewöhnlichen Bereitung des Champagners (vergl. S. 147) ist der Zuckerzusatz ein wesentliches Moment.

Fruchtzucker.

Fruchtzucker. Unter diesem Namen versteht man einen unkrystallisirbaren, mit dem Traubenzucker aber in den meisten übrigen Eigenschaften und in der Zusammensetzung übereinstimmenden Zucker, der sich neben dem Traubenzucker im Honig und sauren Früchten findet und auch bei der Behandlung des Rohrzuckers und anderer Kohlehydrate mit verdünnten Säuren, vor dem Traubenzucker sich zu bilden scheint. Vom Traubenzucker unterscheidet er sich namentlich durch seine Unfähigkeit zu krystallisiren und dadurch, dass er die Polarisationsebene nach links dreht. Aus dem Rohrzucker und zuweilen auch aus anderen Kohlehydraten erhält man endlich zuweilen einen Zucker: Invertzucker, der ein Gemenge von gleichen Theilen Trauben- und Fruchtzucker ist. Es ist möglich, dass man unter der Bezeichnung Fruchtzucker verschiedene unkrystallisirbare Zuckerarten zusammenwirft.

Rohrzucker.

$C_{12}H_{22}O_{11}$.

Rohrzucker.

Der Rohrzucker krystallisirt in wasserhellen, wohlausgebildeten schiefen Säulen des monoklinoëdrischen Systems. Er schmeckt stärker und reiner süss als der Traubenzucker, ist leichter löslich in Wasser als dieser, dagegen weniger löslich in Weingeist. Wird er bis auf 160° C. erhitzt, so schmilzt er zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer amorphen glasigen Masse erstarrt (Gerstenzucker). Beim längeren Liegen wird der Gerstenzucker wieder krystallinisch und dadurch undurchsichtig. Bei noch stärkerem Erhitzen geht er in Caramel über und liefert bei der trocknen Destillation dieselben Producte wie der Traubenzucker.

Gerstenzucker.

Die Krystalle des Rohrzuckers sind luftbeständig, zerreibt man sie im Dunkeln, so leuchten sie. Ihre wässerige Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab. Wird die Lösung aber längere Zeit gekocht, so verwandelt er sich in linksdrehenden unkrystallisirbaren Zucker; dieselbe Veränderung erleidet der Rohrzucker beim Kochen mit

verdünnten Säuren und gewissen Salzen, wie Salmiak, Chlorcalcium, Chlorzink u. a.; ebenso wirkt Hefe (Invertzucker). Wird der Rohrzucker mit wenig Wasser etwas über 160° C. erhitzt, so wird er optisch unwirksam.

Der durch verdünnte Säuren modificirte Rohrzucker (Invertzucker) nimmt bei der Behandlung mit Natriumamalgam direct 2 At. H auf und verwandelt sich in Mannit:

$$\underset{\text{Invertzucker}}{ϴ_6 H_{12} ϴ_6} + 2H = \underset{\text{Mannit}}{ϴ_6 H_{14} ϴ_6}$$

Gegen concentrirte Schwefelsäure, gegen Salpetersäure, gegen Oxydationsmittel und schmelzendes Kalihydrat verhält sich der Rohrzucker wie der Traubenzucker, ebenso giebt er mit gebranntem Kalk destillirt dieselben Producte wie der Traubenzucker. Der Rohrzucker löst mehrere Metalloxyde auf, die in reinem Wasser nicht löslich sind, so Kupferoxyd, Eisenoxyd bei Gegenwart von Kali; er reducirt ferner Silber- und Goldlösungen, dagegen scheidet er aus alkalischen Kupferoxydlösungen in der Kälte kein Kupferoxydul ab, wohl aber beim Erwärmen. Indigblau wird von alkalischen Zuckerlösungen entfärbt.

Der Rohrzucker scheidet in der Kälte aus alkalischen Kupferoxydlösungen kein Kupferoxydul ab.

Mit Basen bildet der Rohrzucker ebenfalls Saccharate, mit Chlornatrium eine schön krystallisirende Doppelverbindung.

Zucker-Kali, $ϴ_{12} H_{22} ϴ_{11}, K_2 ϴ$, ist ein syrupähnlicher Niederschlag, den concentrirte Kalilauge in einer alkoholischen Zuckerlösung hervorbringt.

Zuckerkalk: $ϴ_{12} H_{22} ϴ_{11} ϴa ϴ$, verhält sich dem Traubenzuckerkalk analog. Diese Verbindung ist in Wasser löslich und kann ohne Veränderung lange gekocht werden.

Auch ein Bleisaccharat ist dargestellt, ebenso ein Barytsaccharat.

Der Rohrzucker scheint nicht direct gährungsfähig zu sein; wird er aber mit Hefe versetzt, so verwandelt er sich allmählich in Traubenzucker und zerfällt dann in Alkohol und Kohlensäure. Auch die Milch- und Buttersäuregährung geht er ein, wobei er sich übrigens ebenfalls vorher erst in Traubenzucker verwandelt.

Der Rohrzucker ist nicht direct gährungsfähig.

Vorkommen.

Vorkommen. Der Rohrzucker ist vor Allem im Safte des Zuckerrohrs (*Saccharum officinarum*), dann im Safte gewisser Ahornarten, der Runkelrübe, in den Blüthenkolben der Cocospalme und in der Mohrrübe enthalten. Aus dem Zuckerrohr gewinnt man den Rohrzucker besonders in Ostindien (Manilla, Java, Benares), Westindien und der Havanna, in Südamerika, aus den Ahornarten in Nordamerika, aus den Palmen auf einigen Südseeinseln, aus der Runkelrübe in Europa.

Gewinnung.

Gewinnung. Der Rohrzucker wird im Grossen gewonnen, seine Darstellung zerfällt in zwei Momente: 1) in die Gewinnung des Rohzuckers oder der Moscovade; 2) in das Raffiniren des Rohzuckers. Bei dem Colonialzucker geschieht Ersteres an Ort und Stelle, während das Raffiniren in den überall verbreiteten Zuckerraffinerien vorgenommen wird. Da die näheren Details dieser Verfahrungsweisen in das Gebiet der Technologie gehören, beschränken wir uns darauf, nur die allgemeinen Grundzüge derselben

Digitized by Google

des Rohzuckers. mitzutheilen. Der aus dem Zuckerrohr oder aus den Runkelrüben ausgepresste, oder aus den Ahornbäumen ausgeflossene Saft wird sogleich mit Kalkhydrat gekocht, wobei die vorhandenen freien Säuren gebunden werden, hierauf geklärt und zur Syrupsdicke eingekocht. Beim Erkalten und Umrühren erstarrt er zu einer körnigen gelben oder gelbbraunen Masse, welche den Rohzucker oder die Moscovade darstellt, von welcher der flüssig bleibende Theil, ein schwarzbrauner Syrup, abgelassen wird. Er führt den Namen Melasse und dient zur Rumbereitung (vergl. S. 145).

Raffiniren desselben. Das Raffiniren des Rohzuckers geschieht in den Zuckerraffinerien. Der in den Handel kommende Rohzucker wird in wenig Wasser gelöst, die Auflösung durch Knochenkohle entfärbt, mit Ochsenblut (durch dessen gerinnendes Eiweiss) geklärt, die filtrirte klare Auflösung bei möglichst niederer Temperatur, auch wohl in luftverdünntem Raume (Howard's Apparat) bis zum Krystallisationspunkte eingedampft und hierauf, wenn er als sogenannter Hutzucker erhalten werden soll, in thönerne Formen geschöpft. Man verhindert die regelmässige Krystallisation durch wiederholtes Umrühren und erhält dann eine gestörte Krystallisation, in Gestalt einer körnig krystallinischen Masse. Der noch darin gebliebene unkrystallisirbare Zucker wird durch Auflegen von nassem Thon auf die Basis der Hüte, von dem aus dem Thon allmählich ausfliessenden Wasser verdrängt und läuft aus der Oeffnung in der Spitze der Hutformen ab. Man nennt dies das Decken des Zuckers. Will man den Zucker in regelmässigen Krystallen haben (Kandiszucker), so werden in die bis zum Krystallisationspunkte eingedampfte Zuckerlösung Bindfaden oder Holzstäbchen gehängt, an welche sich dann regelmässige Krystalle ansetzen.

Hutzucker.

Kandiszucker.

Praktische Bemerkungen. Praktische Bemerkungen. Der Rohrzucker dient, wie bekannt, zum Versüssen unserer Speisen und Getränke, ausserdem wird er in der Pharmacie vielfach als Geschmackscorrigens, zur Bereitung des Syrups, der *Elaeosacchara* und anderer Arzneipräparate angewendet.

Nach dem Grade ihrer Reinheit heissen die raffinirten Zucker: Basternzucker, Lumpenzucker, Melis, Raffinade, wovon die letzte Sorte die feinste ist. Durch Abdampfen des beim Raffiniren des Lumpen- und Meliszuckers erhaltenen Syrups erhält man ein gröbliches gelbes Pulver, welches als Farinzucker in den Handel gebracht wird. Auch der Rohzucker wird als Thomaszucker zuweilen im Kleinhandel verkauft. Unter der Bezeichnung Syrup versteht man in der Pharmacie bis zu einem gewissen Consistenzgrade abgedampfte Zuckerlösungen. Man giebt ihnen häufig gewisse heilkräftige Zusätze.

Die saccharimetrischen Methoden, deren man sich zur Bestimmung des Gehaltes von Rohrzuckerlösungen bedient, stimmen im Wesentlichen mit jenen überein, die zur Werthbestimmung des Traubenzuckers Anwendung finden.

Dem Rohrzucker sehr nahe stehen einige seltenere Zuckerarten, die aber ungeachtet der Uebereinstimmung ihrer Zusammensetzung und vieler ihrer Eigenschaften, doch nicht damit zusammengeworfen werden dürfen. Es sind dies folgende:

Trehalose. Trehalose: $\Theta_{12}H_{22}\Theta_{11} + 2H_2\Theta$. Unter diesem Namen versteht man eine aus der Trehala, einem im Orient vielfach als Nahrungsmittel gebrauchten Stoffe, dargestellte Zuckerart. Die Trehala ist das Product eines Insektes aus der Classe der Coleopteren: *Larinus nidificans*. Die Trehalose unterscheidet sich vom Rohrzucker durch ihre Krystall-

form, den Krystallwassergehalt, Löslichkeit in Alkohol, ein nahezu dreimal grösseres Rotationsvermögen als das des Rohrzuckers, ausserdem noch dadurch, dass sie durch Erwärmen bis auf 180° C. noch nicht verändert und durch verdünnte Säuren nur sehr langsam in nichtkrystallisirbaren Zucker verwandelt wird. Mit Hefe gährt diese Zuckerart sehr langsam und unvollständig. Man erhält sie durch Auskochen der Trehala mit Alkohol.

Mycose: $\Theta_{12}H_{22}\Theta_{11} + 2H_2\Theta$. Diese aus dem Mutterkorn dargestellte Zuckerart unterscheidet sich von der vorigen nur durch ein schwächeres Rotationsvermögen, wie das der Trehalose. Mycose.

Melezitose: $\Theta_{12}H_{22}\Theta_{11}$. Diese Zuckerart wurde aus der sogenannten Manna von Briançon, die sich auf den jungen Trieben des Lerchenbaums (*mélèze, Larix Europaea*) findet, dargestellt. Die Melezitose unterscheidet sich vom Rohrzucker durch einen weniger süssen Geschmack und durch ein um $^1/_4$ stärkeres Rotationsvermögen. Bei der Einwirkung der Schwefelsäure nimmt letzteres langsamer ab, als das des Rohrzuckers und geht nicht in die entgegengesetzte Richtung über. Melezitose.

Melitose: $\Theta_6H_{12}\Theta_6 + H_2\Theta$. Die australische Manna (von *Eucalyptusarten*) besteht im Wesentlichen aus Melitose. Sie stellt feine verfilzte Nadeln dar, die einen schwach süssen Geschmack besitzen und in Wasser leicht löslich sind. Die Lösung dreht die Polarisationsebene nach rechts und reducirt nicht alkalische Kupferoxydlösungen. Bei 100° C. verliert sie Krystallwasser. Bei höherer Temperatur findet Zersetzung statt. Melitose.

Durch Hefe wird die Melitose zwar in Gährung versetzt, allein man erhält nur halb so viel Alkohol und Kohlensäure, als aus einer gleichen Menge Traubenzucker. Gleichzeitig entsteht ein nicht gährungsfähiger Körper, das Eucalyn: $\Theta_6H_{12}\Theta_6$. Dasselbe ist syrupartig und lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab. Er reducirt alkalische Kupferoxydlösungen zu Oxydul, ist aber nicht gährungsfähig. Auch durch Einwirkung von Säuren auf Melitose scheint sich dieser Stoff zu bilden. Eucalyn.

Milchzucker.

Syn. *Saccharum lactis.*

$$\Theta_{12}H_{22}\Theta_{11} + H_2\Theta.$$

Der Milchzucker krystallisirt in milchweissen vierseitigen Prismen, die hart sind und zwischen den Zähnen knirschen. Er schmeckt ziemlich schwach süss, ist in kaltem Wasser schwerer löslich, als die bisher abgehandelten Zuckerarten (er bedarf 6 Thle. kaltes Wasser zur Lösung), löst sich leicht in kochendem Wasser, ist aber unlöslich in Alkohol und Aether. In seiner geringeren Löslichkeit in Wasser ist es begründet, dass er nie als Syrup erscheint, auch an der Luft nicht Eigenschaften.

feucht wird. Seine wässerige Lösung dreht die Polarisationsebene nach rechts. Bis auf 130° C. erhitzt, verliert er sein Krystallwasser, stärker erhitzt geht er in eine braune unkrystallisirbare Masse, Lactocaramel: $C_6H_{10}\Theta_5$, über. Die Producte der trocknen Destillation des Milchzuckers sind die der übrigen Zuckerarten.

Mit Basen bildet der Milchzucker wie die übrigen Zuckerarten Saccharate. Aus alkalischer Kupferoxydlösung scheidet er schon in der Kälte Kupferoxydul aus; allein während 180 Gewichtstheile Traubenzucker 397 Gewichtstheile Kupferoxyd reduciren, reduciren ebenso viele Gewichtstheile Milchzucker nur 298 Kupferoxyd. Die durch Reduction der Kupferoxydsalze aus dem Milchzucker sich bildenden Oxydationsproducte sind saurer Natur (Gallactinsäure und Pectolactinsäure).

Verdünnte Säuren verwandeln den Milchzucker in eine direct gährungsfähige Zuckerart, die dem Traubenzucker zwar sehr ähnlich ist, sich davon aber durch eine abweichende Krystallform, durch ein stärkeres Rotationsvermögen und durch die Unfähigkeit, sich mit Kochsalz zu verbinden, unterscheidet. Man hat diese Zuckerart Lactose genannt.

Lactose.

Durch Salpetersäure wird der Milchzucker in Schleimsäure und Oxalsäure verwandelt. Neben der Schleimsäure wird aber auch active Weinsäure gebildet. Behandelt man ihn in der Wärme mit Brom und Wasser und kocht mit Silberoxyd oder einer anderen Base, so entsteht eine krystallisirbare, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Säure von der empirischen Formel: $\Theta_6H_{10}\Theta_6$, welche mit der Diglycoläthylensäure isomer ist und daher den Namen Isodiglycoläthylensäure erhalten hat. Sie liefert krystallisirbare Salze. Auch aus arabischem Gummi hat man sie erhalten.

Isodiglycoläthylensäure.

Versetzt man eine mässig verdünnte Milchzuckerlösung, die freie Säure enthält, mit Hefe, so geht sie allmählich, wobei sich der Milchzucker vorher in Lactose verwandelt, in geistige Gährung über und liefert Alkohol und Kohlensäure. Durch faulende Stoffe aber, namentlich durch sich zersetzendes Caseïn erleidet er die Milch- und Buttersäuregährung. Hierauf beruht das Sauerwerden der Milch (s. unten).

In den übrigen Eigenschaften stimmt der Milchzucker mit den übrigen Zuckerarten überein.

Vorkommen.

Vorkommen. Der Milchzucker ist bis nun ein dem Thierreich ausschliesslich zukommender Körper. Er ist nämlich bisher in der Milch aller Säugethiere, in der er einen der wesentlichen Bestandtheile ausmacht, ferner in der Amniosflüssigkeit der Kuh, pathologisch im milchähnlichen Inhalt gewisser Pseudoorganisationen (Lactocele) und als pathologisches sehr seltenes Secret der männlichen Brustdrüse, — im Pflanzenreiche aber noch nirgends aufgefunden.

Darstellung.

Darstellung. Man gewinnt den Milchzucker im Grossen in den Käsereien, indem man die Molken: die nach der Abscheidung des Käsestoffs aus der Milch erhaltene Flüssigkeit, zur Krystallisation abdampft. Im Kleinen

Digitized by Google

erhält man ihn aus der Milch, indem man Kuhmilch mit fein gepulvertem gebrannten Gyps bis zum Kochen erhitzt, hierauf zur Trockne abdampft und den Rückstand zuerst mit Aether, der das Fett auszieht, hierauf mit verdünntem Weingeist auskocht. Aus der weingeistigen Lösung wird der Milchzucker durch Krystallisation erhalten.

Praktische Bemerkungen. Der Milchzucker findet unter der officinellen Bezeichnung: *Saccharum lactis*, in der Pharmacie als Zusatz zu Arzneipulvern eine ziemlich ausgedehnte Anwendung. Er empfiehlt sich für diesen Zweck durch den Umstand, dass er an der Luft nicht feucht wird, was bei dem Rohrzucker, wenn er fein gepulvert ist, gern eintritt. **Praktische Bemerkungen.**

Auch in den Molken ist er ein sehr wesentlicher Bestandtheil. Unter der Bezeichnung Molken versteht man nämlich die opalisirende Flüssigkeit, welche man erhält, wenn man aus der Milch den Käsestoff, einen ihrer Bestandtheile, durch Lab, durch welchen er gerinnt, oder durch Zusatz einer geringen Menge einer organischen Säure, wie Milchsäure, Essigsäure oder Weinsäure, ausscheidet. Erstere heissen süsse, Letztere saure Molken. Die Molken sind Milch minus Käsestoff, bis auf einen geringen Bruchtheil des Letzteren, der in den Molken aufgelöst und suspendirt bleibt. Ihre Bestandtheile ausser Wasser sind Milchzucker, Fette, geringe Mengen von Milchsäure und anorganische Salze. Sie finden, namentlich aus Ziegenmilch bereitet, arzneiliche Anwendung in den Molkenkuren. Bekanntlich wird die Milch einige Zeit sich selbst überlassen sauer, zugleich gerinnt sie, wird dick. Dieser Vorgang beruht auf der Zerlegung des Milchzuckers in Milchsäure durch den als Ferment wirkenden, allmählich sich zersetzenden Käsestoff. Da aber die Milchsäure fällend auf den aufgelösten Käsestoff wirkt, so tritt mit der Bildung der Milchsäure beinahe gleichzeitig die Gerinnung der Milch, d. h. die Fällung des Käsestoffs, ein. Wenn man aus saurer Milch den geronnenen Käsestoff durch Coliren entfernt, so hat man ebenfalls Molken. **Molken.** **Sauerwerden der Milch.**

Es verdient hier noch Erwähnung, dass die Kalmücken und Tartaren aus Stutenmilch ein berauschendes Getränk bereiten, welches Arsa, Kumis, Tschigam genannt wird. Seitdem man weiss, dass der Milchzucker der geistigen Gährung fähig ist, hat diese Thatsache nichts Auffallendes mehr. **Kumis der Tartaren.**

B. Nichtgährungsfähige Zuckerarten.

Wir zählen zu diesen:

Inosit.

Syn. Phaseomannit.

$$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O.$$

Meist blumenkohlartig gruppirte, zuweilen aber auch einzeln anschiessende und dann 3 bis 4''' lange Krystalle des monoklinoëdrischen Systems. Sie verwittern an der Luft unter Verlust ihres Krystallwassers, schmecken deutlich süss, sind in Wasser ziemlich leicht löslich, schwer löslich in Weingeist, unlöslich in Alkohol und Aether. Bei 100° C. verlieren sie sämmtliches Krystallwasser, bei 210° C. schmelzen sie zu einer klaren, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Masse. **Inosit.**

Digitized by Google

Bei noch höherer Hitze wird der Inosit zersetzt. Weder durch Kochen mit Salzsäure, noch mit verdünnter Schwefelsäure wird der Inosit verändert, auch kaustische Alkalien verändern ihn beim Kochen nicht. Aus Kupferoxydlösungen, bei Gegenwart von freiem Alkali reducirt er kein Kupferoxydul und seine wässerigen Lösungen sind optisch völlig unwirksam.

Der Inosit ist unter keinen Bedingungen der geistigen Gährung fähig; durch faulenden Käse bei Gegenwart von Kreide geht er aber in Milchsäure und Buttersäure über. Salpetersäure liefert Oxalsäure. Dampft man Inosit mit Salpetersäure bis fast zur Trockne ab, setzt dann Ammoniak und Chlorcalcium zu und verdunstet abermals, so entsteht eine lebhaft rosenrothe Färbung, welche für den Inosit charakteristisch ist.

Vorkommen.

Vorkommen. Der Inosit ist bisher im Herzmuskel, in dem Gewebe der Lunge, Milz, Leber, der Nieren, im Gehirn und in den unreifen Früchten von *Phaseolus communis* (den Bohnen) nachgewiesen und scheint auch in anderen Pflanzen vorzukommen. Auf künstlichem Wege ist er noch nicht dargestellt.

Darstellung.

Darstellung. Die Gewinnung des Inosits aus unreifen Bohnen ist noch die vortheilhafteste. Man erhält ihn daraus, indem man die unreifen Früchte mit Wasser erschöpft, hierauf den wässerigen Auszug im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz eindampft und so lange mit Weingeist von 90 Proc. versetzt, bis die Flüssigkeit dauernd getrübt wird. Nach einiger Zeit scheiden sich aus dieser Flüssigkeit die Krystalle des Inosits aus.

Die physiologische Bedeutung des Inosits und die Stelle, die er im Stoffwechsel einnimmt, sind noch gänzlich unbekannt. Möglicherweise entsteht er durch eine Spaltung der Albuminate.

Scyllit.

Scyllit. In den Organen mehrerer Plagiostomen, am reichlichsten in den Nieren des Rochen und Haifisches, aber auch in der Leber und Milz dieser Fische ist ein Stoff aufgefunden, der mit dem Inosit grosse Uebereinstimmung zeigt, sich aber davon in folgenden Punkten unterscheidet:

Er ist schwerer löslich in Wasser, krystallisirt in kleinen rhombischen Prismen, hat kein Krystallwasser und giebt mit Salpetersäure, Ammoniak und Chlorcalcium nicht die Inositreaction. Auch ist er in Salpetersäure ohne Zersetzung löslich.

Seine Zusammensetzung ist noch nicht ermittelt.

Sorbit.

Syn. Sorbin,

$C_6 H_{12} \Theta_6$

Sorbit.

nennt man eine nicht gährungsfähige Zuckerart, die farblose, durchsichtige Rhombenoctaëder darstellt. Der Sorbit knirscht zwischen den Zähnen und schmeckt süss wie Rohrzucker. In Wasser ist er leicht, in Alkohol nur schwierig löslich. Er reducirt aus Kupferoxydlösungen Kupferoxydul, wird aber durch Hefe nicht in Gährung versetzt und lie-

fert beim Kochen mit verdünnten Säuren keinen Traubenzucker. Seine Lösung dreht die Polarisationsebene stark nach links. Beim Erhitzen verwandelt er sich in eine braune, sauer reagirende Masse.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert er neben etwas Traubensäure und Weinsäure eine neue Säure: die Aposorbinsäure $C_5H_8O_7$. Sie ist krystallisirbar, leicht löslich in Wasser und schmilzt bei 110° C. Sie scheint zweibasisch zu sein und liefert krystallisirbare Salze. Aposorbinsäure.

Man hat den Sorbit aus dem Safte der Vogelbeeren erhalten (*Sorbus Aucuparia*).

Aus dem Vogelbeersafte lässt sich nach dem theilweisen Neutralisiren mit Kalkmilch, durch Destillation mit Schwefelsäure ein ölartiger Körper von schwach sauren Eigenschaften gewinnen, der bei der Behandlung mit Aetzkali oder auch wohl durch Kochen mit Salzsäure, ohne Aenderung der Zusammensetzung in eine wohlcharakterisirte Säure übergeht, die

Sorbinsäure: $C_6H_8O_2$. Diese Säure stellt weisse Krystallnadeln dar, die bei 134,5° C. schmelzen und sich in höherer Temperatur unzersetzt verflüchtigen. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich dagegen in heissem, in Alkohol und in Aether. Die Sorbinsäure ist eine starke Säure und zersetzt die kohlensauren Salze. Ihre Salze krystallisiren. Sie ist einbasisch. Sorbinsäure.

Anhang zu den Kohlehydraten.

Pectinstoffe.

Mit diesem Namen bezeichnet man im Pflanzenreiche sehr verbreitete, besonders reichlich aber im Mark fleischiger Früchte und Wurzeln vorkommende Stoffe, über deren Zusammensetzung und Eigenschaften es zwar nicht an Angaben fehlt, die aber demungeachtet nur sehr unvollkommen und unbefriedigend gekannt sind. Pectinstoffe.

In den Pflanzen soll ein für sich in Wasser unlöslicher Stoff vorkommen, die Pectose, der durch ein in denselben Pflanzen befindliches Ferment in Lösung übergeht und nun so die sogenannten Pectinstoffe erzeugt, farblose, unkrystallisirbare, in Wasser unlösliche Materien, die mit Wasser Gallerten bilden. Sie können nicht in Zucker übergeführt werden und sind optisch unwirksam.

Die Pectinstoffe sollen Ursache sein, dass gewisse Pflanzensäfte nach dem Einkochen mit Zucker ein Gelée bilden.

Aus dem Safte reifer Birnen gewinnt man das Pectin, indem man solchen zur Abscheidung des Kalks mit Oxalsäure, hierauf zur Fällung der Albuminate mit Gerbsäure behandelt und aus dem Filtrat das Pectin durch Alkohol niederschlägt. Aus concentrirten Lösungen fällt es in Gestalt langer Fäden, aus verdünnten in Form einer Gallerte nieder. Getrocknet ist es weiss, in Wasser löslich, geschmacklos und wird in Lösung durch Bleiessig gefällt.

Digitized by Google

Pectinsäure.

Mit Alkalien behandelt geht das Pectin in Pectinsäure über, die durch Säuren als Gallerte ausgefällt wird und nach dem Trocknen eine farblose, holzige, in Wasser unlösliche Masse darstellt.

Wird das Pectin längere Zeit mit Säuren oder Alkalien gekocht, so geht es in die in Wasser lösliche Metapectinsäure, $\Theta_8 H_{10} \Theta_7$, über, die sauer schmeckt und aus alkalischen Kupferoxydauflösungen Kupferoxydul reducirt. Durch fortgesetzte Behandlung mit ätzenden Alkalien zerfällt sie in Ameisensäure und Protocatechusäure: $\Theta_8 H_{10} \Theta_7 = \Theta H_2 \Theta_2 + \Theta_7 H_6 \Theta_4 + H_2 \Theta$.

Parapectin, Metapectin, Pectosinsäure hat man verschiedene Modificationen der oben namentlich aufgeführten Stoffe genannt, sie sind aber sehr unvollkommen charakterisirt.

Die Zusammensetzung aller Pectinstoffe ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt, oder besser, es ist wahrscheinlich, dass die analysirten Stoffe Gemenge verschiedener Verbindungen waren.

Zweite Gruppe.

Glucoside.

Allgemeiner Charakter.

Allgemeiner Charakter. Glucoside nennt man eine Gruppe organischer, im Pflanzenreiche sehr verbreiteter Verbindungen, deren gemeinsames Band die Eigenschaft ist, durch die Einwirkung von Säuren, von Alkalien, oder von Fermenten, gewöhnlich unter Aufnahme von Wasser, sich in Zucker und andere Stoffe zu spalten. Der bei diesen Spaltungen auftretende Zucker ist häufig Traubenzucker, zuweilen aber zeigt er ein abweichendes Verhalten gegen polarisirtes Licht und besitzt auch ein vom Traubenzucker verschiedenes Reductionsvermögen für alkalische Kupferoxydlösungen. Die bei der Spaltung der Glucoside neben Zucker sich bildenden Verbindungen sind sehr verschiedener Natur, zuweilen sind es Säuren, zuweilen indifferente, krystallisirte, oder harzartige Stoffe, meist aber gehören sie zu den aromatischen Verbindungen, zu welchen demnach die Glucoside in sehr naher Beziehung stehen.

Die Glucoside sind zum Theil stickstofffreie, zum Theil stickstoffhaltige Verbindungen, deren Constitution noch nicht genügend erforscht ist, um sie ins System einreihen zu können; rationelle Formeln fehlen daher durchaus. Einige davon sind jedenfalls zusammengesetzte Aetherarten unbekannter mehratomiger Alkohole und analog den Verbindungen, welche man durch Behandlung von Mannit, Erythrit und gewissen

Digitized by Google

Zuckerarten mit organischen Säuren in höherer Temperatur in zugeschmolzenen Röhren auf synthetischem Wege dargestellt hat. Von den eigentlichen in der Natur vorkommenden Glucosiden ist aber bisher noch kein einziges künstlich dargestellt.

Die hierher gehörigen Stoffe sind sehr zahlreich und vermehren sich noch fortwährend, wir werden daher nur die wichtigeren derselben näher ins Auge fassen.

Salicin.

$\text{Ꞓ}_{13}\text{H}_{18}\text{Ɵ}_7$

Salicin.

Das Salicin, welches sich in der Rinde und den Blättern der meisten Weiden (*Salix*-Arten), in einigen Pappelarten, in den Blüthenknospen der *Spiraea ulmaria* und anderen Spiräen und vielleicht auch im Bibergeil (*Castoreum*) findet, stellt kleine, farblose, glänzende Prismen von intensiv bitterem Geschmacke dar, die bei 120° C. schmelzen, in höherer Temperatur sich zersetzen, in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind. Auch in Alkohol ist das Salicin löslich, nicht aber in Aether. Seine wässerige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links ab.

Von concentrirter Schwefelsäure wird das Salicin mit charakteristisch purpurrother Farbe gelöst.

Das Salicin spaltet sich durch Fermente in Saligenin und Traubenzucker

Unter der Einwirkung des in den Mandeln enthaltenen Fermentes und des Speichelfermentes spaltet es sich in Saligenin und in Traubenzucker:

$$\underset{\text{Salicin}}{\text{Ꞓ}_{13}\text{H}_{18}\text{Ɵ}_7} + \text{H}_2\text{Ɵ} = \underset{\text{Saligenin}}{\text{Ꞓ}_7\text{H}_8\text{Ɵ}_2} + \underset{\text{Traubenzucker}}{\text{Ꞓ}_6\text{H}_{12}\text{Ɵ}_6}$$

durch verdünnte Schwefelsäure in Saliretin und Zucker

Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, namentlich mit Schwefelsäure, spaltet es sich in Saliretin und Zucker:

$$\underset{\text{Salicin}}{\text{Ꞓ}_{13}\text{H}_{18}\text{Ɵ}_7} = \underset{\text{Saliretin}}{\text{Ꞓ}_7\text{H}_6\text{Ɵ}} + \underset{\text{Traubenzucker}}{\text{Ꞓ}_6\text{H}_{12}\text{Ɵ}_6}$$

und giebt mit verdünnter Salpetersäure Helicin.

Durch verdünnte Salpetersäure wird das Salicin in Helicin (vgl. w. u.) übergeführt. Mit Salpetersäure von verschiedener Stärke behandelt und gekocht, bilden sich Nitrosalicylsäure, die damit isomere Anilotinsäure: $\text{Ꞓ}_7\text{H}_5\text{NƟ}_5$, endlich Trinitrophenol.

Durch schmelzendes Kali wird das Salicin unter Wasserstoffentwickelung in oxalsaures und salicylsaures Kali verwandelt, bei der Destillation über gebrannten Kalk liefert es Phenol und salicylige Säure; chromsaures Kali und Schwefelsäure damit destillirt, geben salicylige Säure, Ameisensäure und Kohlensäure.

Aus allen diesen Reactionen ergiebt sich ein inniger Zusammenhang des Salicins mit den aromatischen Verbindungen.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält das Salicin aus den Weidenrinden, indem man dieselben mit Wasser auskocht, die wässerige Lösung unter Zusatz von

Bleioxydhydrat concentrirt, aus dem Filtrat das gelöste Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und zur Krystallisation verdunstet. Auch aus Populin kann es dargestellt werden.

Das Salicin wird im Grossen fabrikmässig dargestellt, da es in der Medicin als fiebervertreibendes Mittel, als Surrogat für Chinin angewendet wird.

Saligenin.

Saligenin: $\mathrm{C_7H_8O_2}$. Dieser Körper ist eines der Spaltungsproducte des Salicins bei der Einwirkung von Fermenten. Man versetzt eine wässerige Salicinlösung mit etwas Emulsin, oder Mandelmilch, welche dieses Ferment enthält, oder auch wohl mit Speichel und lässt bei 20 bis 30° C. diese Fermente 10 bis 12 Stunden lang einwirken. Man schüttelt hierauf die Flüssigkeit, die Saligenin und Zucker enthält, mit Aether, der das Saligenin aufnimmt und beim Verdunsten dasselbe in glänzenden rhombischen Krystallblättern zurücklässt.

Die Krystalle des Saligenins sind in Wasser, Alkohol und Aether löslich, schmelzbar. Die Lösung des Saligenins färbt sich mit Eisenchlorid tief blau.

Wird das Saligenin über 100° C. erhitzt, so wird es unter Bildung von salicyliger Säure und Saliretin zersetzt. Durch Behandlung mit verdünnten Säuren wird es ebenfalls in Saliretin verwandelt. Durch Oxydationsmittel, namentlich durch Chromsäure und Platinmohr geht es in salicylige Säure und Salicylsäure über. Durch concentrirte Salpetersäure wird es in Trinitrophenol übergeführt.

Das Saligenin kann als der Alkohol der Salicylsäure angesehen werden.

Seinem Verhalten nach könnte man das Saligenin als einen zweiatomigen Alkohol betrachten, dessen Aether oder Anhydrid das Saliretin, dessen Halbaldehyd die salicylige Säure, dessen eigenthümliche Säure endlich die Salicylsäure wäre:

$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_7H_6}''\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}$	$\mathrm{C_7H_6}''\}\,\mathrm{O}$	$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_7H_4O}''\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$	$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_7H_4O}''\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}$
Saligenin Alkohol	Saliretin (Aether)	Salicylige Säure (Halbaldehyd)	Salicylsäure (eigenthümliche Säure)

Für diese Stellung des Saligenins im System spricht sein Verhalten, namentlich auch, dass es durch Oxydationsmittel in salicylige Säure und Salicylsäure übergeht, während die Salicylsäure in salicylige Säure und diese durch Wasserstoff *in statu nascendi* (Behandlung mit Natriumamalgam) in Saligenin zurückverwandelt werden kann, allein es fehlen entscheidende Belege für die Uebertragbarkeit der Atomgruppe $\mathrm{C_7H_6}''$, mit anderen Worten für die Berechtigung der Annahme eines solchen Radicals.

Saliretin.

Saliretin: $\mathrm{C_7H_6O}$. Dieser, durch Wasserverlust aus dem Saligenin sich bildende Körper wird bei der Behandlung des Salicins mit Schwefelsäure als directes Spaltungsproduct desselben erhalten. Es ist eine amorphe, harzartige, leicht gelb werdende Masse, die unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol ist. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es beim Kochen in Trinitrophenol, bei der trocknen Destillation liefert es unter anderen Producten Phenol.

Helicin.

Helicin: $\mathrm{C_{13}H_{16}O_7}$. Dieser Körper entsteht durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Salicin. Er krystallisirt in weissen Nadeln,

Digitized by Google

schmeckt etwas bitter, ist in kochendem Wasser und in Alkohol leicht löslich, unlöslich in Aether, schmilzt bei 175° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur.

Das Helicin ist selbst wieder ein Glucosid und zwar das Glucosid der salicyligen Säure.

Durch Emulsin und durch verdünnte Säuren und Alkalien spaltet es sich nämlich in salicylige Säure und Traubenzucker: Das Helicin ist selbst wieder ein Glucosid,

$$\underset{\text{Helicin}}{C_{13}H_{16}O_7} + H_2O = \underset{\text{Salicylige Säure}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Traubenzucker}}{C_6H_{12}O_6}$$

es spaltet sich in salicylige Säure und Zucker.

Durch Bierhefe zerfällt das Helicin in salicylige Säure, Kohlensäure und Alkohol, welche letztere Producte natürlich aus dem Zucker stammen.

Helicoïdin: $C_{26}H_{34}O_{14}$. Bei der Behandlung des Salicins mit sehr verdünnter Salpetersäure entsteht zuweilen statt des Helicins eine andere Verbindung, das Helicoïdin, farblose Krystallnadeln, die bei ihrer Spaltung durch Fermente und Säuren in Zucker, salicylige Säure und Saligenin oder Saliretin zerfallen. Man kann daher diesen Körper als eine Verbindung von Salicin mit Helicin betrachten: Helicoïdin ist eine Verbindung von Salicin und Helicin.

$$\underset{\text{Helicoïdin}}{C_{26}H_{34}O_{14}} = \underset{\text{Helicin}}{C_{13}H_{16}O_7} + \underset{\text{Salicin}}{C_{13}H_{18}O_7}$$

Salicin, Saligenin und Helicin liefern mit Chlor mehrere Substitutionsderivate, welche besonders dadurch interessant erscheinen, dass sie, insofern ihre Muttersubstanzen spaltungsfähig sind, durch Fermente oder verdünnte Säuren in ganz analoger Weise gespalten werden. So liefert Chlorsalicin Zucker und Chlorsaligenin oder Chlorsaliretin, Chlorhelicin, Zucker und chlorsalicylige Säure. Substitutionsderivate des Salicins.

Populin.

Syn. Benzosalicin.

$$C_{20}H_{22}O_8 + 2H_2O.$$

Das Populin findet sich in der Rinde und in den Blättern der Espe, *Populus tremula*, neben Salicin. Es bleibt bei der Darstellung des Letzteren in der Mutterlauge und lässt sich daraus durch kohlensaures Kali ausfällen. Durch Umkrystallisiren wird es gereinigt. Populin.

Es stellt ein zartes, weisses, aus feinen Nadeln bestehendes Pulver dar, welches einen kratzend süssen Geschmack besitzt, in Wasser schwer, aber in Alkohol und Säuren leicht löslich und ist aus der Lösung in Säuren durch Alkalien gefällt wird. Bei 100° C. verliert es sein Krystallwasser, schmilzt bei 180° C. und wird in höherer Temperatur zersetzt. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich wie Salicin purpurroth.

Das Populin enthält die Elemente des Salicins und der Benzoësäure minus 1 Mol. Wasser.

In der That verwandelt es sich mit Barytwasser gekocht in Salicin und Benzoësäure:

$$\underset{\text{Populin}}{C_{20}H_{22}O_8} + H_2O = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Salicin}}{C_{13}H_{18}O_7}$$

Populin kann als eine Verbindung von Benzoësäure, Saligenin u. Zucker angesehen werden.

Mit verdünnten Säuren behandelt, zerlegt es sich in Benzoësäure, Saliretin und Traubenzucker. Man kann es daher im krystallisirten Zustande als eine Verbindung von Benzoësäure, Saligenin und Zucker betrachten:

$C_{20}H_{26}O_{10}$ = krystallisirtes Populin

$C_6H_{12}O_6$ = Traubenzucker
$C_7H_8O_2$ = Saligenin
$C_7H_6O_2$ = Benzoësäure

$C_{20}H_{26}O_{10}$

Benzohelicin

Behandelt man das Populin mit Salpetersäure, so geht es in eine dem Helicin analoge Verbindung, das Benzohelicin: $C_{20}H_{20}O_8$, über, die sich auch dem Helicin ähnlich verhält und in kurzen Prismen krystallisirt.

spaltet sich in Benzoësäure, salicylige Säure und Zucker.

So wie das Helicin sich in salicylige Säure und Zucker spaltet, so spaltet sich das Benzohelicin in Benzoësäure, salicylige Säure und Zucker:

$$\underset{\text{Benzohelicin}}{C_{20}H_{20}O_8} + 2H_2O = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Salicylige Säure}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6}$$

Duch Kochen mit Bittererde geht das Benzohelicin in Helicin und Benzoësäure über.

Durch chromsaures Kali und Schwefelsäure entsteht aus dem Populin salicylige Säure, beim Kochen mit Salpetersäure liefert es Trinitrophenol und Oxalsäure.

Arbutin.

$C_{12}H_{16}O_7 + 2H_2O.$

Arbutin

Dieses Glucosid ist in den Blättern der Bärentraube (*Arbutus uva ursi*) und im Kraute des Wintergrüns (*Pyrola umbellata*) enthalten und wird aus ersteren durch Auskochen mit Wasser, Fällen des Filtrats mit Bleiessig und Eindampfen der durch Schwefelwasserstoff von Blei befreiten Lösung gewonnen.

Es stellt weisse, seideglänzende, in kochendem Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln dar, die einen bitteren Geschmack besitzen. Sie enthalten $\frac{1}{2}$ oder 2 Mol. Krystallwasser, das sie beim Erhitzen auf 100° C. verlieren. Ihre Lösung reducirt alkalische Kupferoxydlösungen nicht.

spaltet sich durch Fermente und Säuren in Hydrochinon und Zucker.

Sehr merkwürdig ist die Spaltung des Arbutins durch Emulsin und verdünnte Säuren. Unter der Einwirkung dieser Agentien zerfällt es nämlich in Hydrochinon (s. dieses S. 452) und Zucker:

$$\underset{\text{Arbutin}}{C_{12}H_{16}O_7} + H_2O = \underset{\text{Hydrochinon}}{C_6H_6O_2} + \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6}$$

Durch Behandlung des Arbutins mit starker Salpetersäure und Alko-

Digitized by Google

hol erhält man Dinitroarbutin: $C_{12}H_{14}(NO_2)_2O_7$, welches bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in Dinitrohydrochinon: $C_6H_4(NO_2)_2O_2$ und Zucker sich spaltet.

Arbutin und Hydrochinon erscheinen ihrer Zusammensetzung nach dem Salicin und Saligenin homolog:

Arbutin	$C_{12}H_{16}O_7$	Hydrochinon	$C_6H_6O_2$
Salicin	$C_{13}H_{18}O_7$	Saligenin	$C_7H_8O_2$

Phloridzin.

$$C_{21}H_{24}O_{10} + 2H_2O.$$

Dieses Glucosid kommt in der Wurzelrinde der Aepfel-, Kirsch- und anderer Obstbäume vor und wird daraus durch Auskochen der Rinde mit Wasser, Umkrystallisiren und Entfärbung der sich ausscheidenden Krystalle mit Thierkohle gewonnen. Phloridzin

Das Phloridzin stellt weisse, seidenglänzende Nadeln dar, die einen bitteren, hinterher süsslichen Geschmack besitzen. Es ist in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Erhitzen verliert es zuerst sein Krystallwasser und zersetzt sich in höherer Temperatur. Mit einigen Metalloxyden, wie Silberoxyd und Bleioxyd, verbindet es sich.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird es in **Phloretin** und **Zucker** zerlegt: zerfällt mit Säuren in Phloretin u. Zucker,

$$\underset{\text{Phloridzin}}{C_{21}H_{24}O_{10}} + H_2O = \underset{\text{Phloretin}}{C_{15}H_{14}O_5} + \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6}$$

Unter der Einwirkung des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft verwandelt sich eine mit Ammoniak versetzte Auflösung von Phloridzin derart, dass die anfänglich farblose Lösung **eine intensiv purpurrothe Färbung** annimmt. In der Lösung ist ein stickstoffhaltiger amorpher Körper, das **Phloridzeïn**: $C_{21}H_{30}N_2O_{13}$, enthalten, der durch Säuren aus der Lösung mit rother Farbe gefällt wird und in Ammoniak mit blauer Farbe löslich ist. Durch Reductionsmittel wird er entfärbt, färbt sich aber bei Zutritt von Sauerstoff sogleich wieder roth. Diese Verbindung verhält sich gewissen Chromogenen sehr ähnlich. Die Bildung des Phloridzeïns versinnlicht nachstehende Formelgleichung: geht durch Sauerstoff bei Gegenwart von Ammoniak in Phloridzeïn über.

$$\underset{\text{Phloridzin}}{C_{21}H_{24}O_{10}} + 2NH_3 + 3O = \underset{\text{Phloridzeïn}}{C_{21}H_{30}N_2O_{13}}$$

Phloretin: $C_{15}H_{14}O_5$. Dieses Spaltungsproduct des Phloridzins stellt weisse krystallinische Blättchen dar, die in Wasser und Aether schwer, in Alkohol dagegen leicht löslich sind. Phloretin

Wird es mit Barythydrat oder einer anderen starken Base gekocht, so zerfällt es in **Phloretinsäure** und **Phloroglucin**: spaltet sich durch starke Alkalien unter Wasseraufnahme in Phloretinsäure und Phloroglucin.

$$\underset{\text{Phloretin}}{C_{15}H_{14}O_5} + H_2O = \underset{\text{Phloretinsäure}}{C_9H_{10}O_3} + \underset{\text{Phloroglucin}}{C_6H_6O_3}$$

Digitized by Google

Brom giebt damit gebromte Substitutionsderivate: Tri- und Tetrabromphloretin.

Quercitrin.

$$\mathrm{C}_{19}\mathrm{H}_{20}\Theta_{11}.$$

Quercitrin

Aus Quercitron (der Rinde von *Quercus tinctoria*), einem aus Nordamerika eingeführten gelben Färbestoff, dargestelltes Glucosid.

Das Quercitrin stellt kleine gelbe Krystalle dar, die in Wasser und Aether wenig, in Alkohol dagegen leicht löslich sind. Es schmilzt bei 180° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur.

spaltet sich mit Säuren in Quercetin und Zucker.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren spaltet es sich unter Wasseraufnahme in Quercetin und Zucker:

$$\underset{\text{Quercitrin}}{\mathrm{C}_{19}\mathrm{H}_{20}\Theta_{11}} + \mathrm{H}_2\Theta = \underset{\text{Quercetin}}{\mathrm{C}_{13}\mathrm{H}_{10}\Theta_6} + \underset{\text{Zucker}}{\mathrm{C}_6\mathrm{H}_{12}\Theta_6}$$

Das Quercetin: $\mathrm{C}_{13}\mathrm{H}_{10}\Theta_6$, stellt mikroskopische, in Alkohol leicht lösliche Nadeln dar. Behandelt man es mit schmelzendem Aetzkali, so liefert es Phloroglucin und Protocatechusäure.

Von weiteren stickstofffreien Glucosiden erwähnen wir nachstehende:

Aesculin.

Aesculin: $\mathrm{C}_{21}\mathrm{H}_{24}\Theta_{13}$, in der Rinde der Rosskastanie enthalten, stellt farblose, in kochendem Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln dar. Wässerige Lösungen zeigen die Erscheinung der Fluorescenz in ausgezeichnetem Grade.

Fermente und verdünnte Säuren verwandeln es in Aesculetin und Zucker:

$$\underset{\text{Aesculin}}{\mathrm{C}_{21}\mathrm{H}_{24}\Theta_{13}} + 3\,\mathrm{H}_2\Theta = \underset{\text{Aesculetin}}{\mathrm{C}_9\mathrm{H}_6\Theta_4} + \underset{\text{Zucker}}{2\,(\mathrm{C}_6\mathrm{H}_{12}\Theta_6)}$$

Aesculetin.

Das Aesculetin: $\mathrm{C}_9\mathrm{H}_6\Theta_4$, stellt weisse, in den Lösungsverhältnissen dem Aesculin gleichende Krystallblättchen dar. Seine Lösungen fluoresciren und reduciren Kupferoxydsalze.

Maclurin.

Maclurin: $\mathrm{C}_{13}\mathrm{H}_{10}\Theta_6$, ist in dem sogenannten Gelbholze (von *Maclura tinctoria*) enthalten und stellt ein gelbliches, krystallinisches, in Wasser, Alkohol und Aether lösliches Pulver dar. Bei der trockenen Destillation liefert es Brenzcatechin. Eisenoxydulsalze färbt es schwarzblau. Beim Schmelzen mit Aetzkali spaltet es sich in Phloroglucin und Protocatechusäure:

$$\underset{\text{Maclurin}}{\mathrm{C}_{13}\mathrm{H}_{10}\Theta_6} + \mathrm{H}_2\Theta = \underset{\text{Phloroglucin}}{\mathrm{C}_6\mathrm{H}_6\Theta_3} + \underset{\text{Protocatechusäure}}{\mathrm{C}_7\mathrm{H}_6\Theta_4}$$

Phillyrin.

Phillyrin: $\mathrm{C}_{27}\mathrm{H}_{34}\Theta_{11}$. Findet sich in der Rinde von *Phillyria latifolia*. In heissem Wasser und Alkohol lösliche Krystalle. Durch Fermente und verdünnte Säuren spaltet es sich in Phillygenin und Zucker:

$$\underset{\text{Phillyrin}}{\mathrm{C}_{27}\mathrm{H}_{34}\Theta_{11}} + \mathrm{H}_2\Theta = \underset{\text{Phillygenin}}{\mathrm{C}_{21}\mathrm{H}_{24}\Theta_6} + \underset{\text{Zucker}}{\mathrm{C}_6\mathrm{H}_{12}\Theta_6}$$

Digitized by Google

Convolvulin: $C_{31}H_{50}\Theta_{16}$, ein in der Jalappenwurzel (*Convolvulus Schiedeanus*) enthaltenes Glucosid, durch Weingeist daraus extrahirbar, stellt ein gelbliches, bei 150° schmelzendes, bei höherer Temperatur sich zersetzendes, in Wasser und Aether wenig lösliches, in Alkohol leicht lösliches Harz dar. Durch Fermente und verdünnte Säuren spaltet es sich in Convolvinol und Zucker: Convolvulin.

$$\underset{\text{Convolvulin}}{C_{31}H_{50}\Theta_{16}} + 5\,H_2\Theta = \underset{\text{Convolvinol}}{C_{13}H_{24}\Theta_3} + \underset{\text{Zucker}}{3\,(C_6H_{12}\Theta_6)}$$

Convolvinol giebt mit Alkalien behandelt, die einbasische krystallisirbare Convolvulinolsäure, welche mit Salpetersäure oxydirt, die mit Sebacinsäure isomere, vielleicht damit identische Ipomsäure liefert (vgl. S. 349). Ein dem Convolvulin homologes Glucosid ist das

Jalappin: $C_{34}H_{56}\Theta_{16}$, im Rhizom von *Convolvulus Orizabensis* enthalten und sich beim Kochen mit Säuren in Jalappinol und Zucker spaltend. Jalappin.

Zu den stickstofffreien Glucosiden zählen endlich:

Cyclamin, aus *Cyclamen europaeum*, $C_{20}H_{34}\Theta_{20}$, Daphnin, $C_{31}H_{34}\Theta_{19}$, aus *Daphne Mezereum* und *D. alpina*; Ononin, in der Wurzel von *Ononis spinosa*, Glycyrrhizin in dem Süssholz; Saponin in der Seifenwurzel; Helleborin und Helleboreïn, in der schwarzen und grünen Niesswurzel und Digitalin, der wirksame Bestandtheil von *Digitalis purpurea*, ein heftiges Gift. Digitalin nach verschiedenen Methoden bereitet, zeigt abweichende Eigenschaften, scheint völlig rein überhaupt noch nicht erhalten zu sein, gehört aber jedenfalls zu den Glucosiden.

Stickstoffhaltige Glucoside.

Solanin.

$$C_{43}H_{71}N\Theta_{16}$$

Ist ein in vielen Solanumarten, z. B. den Beeren von *Solanum nigrum* und *Dulcamara*, sowie in den Keimen der Kartoffeln enthaltenes, wie obige Formel lehrt, stickstoffhaltiges Glucosid. Man erhält es am Einfachsten aus den Kartoffelkeimen, indem man dieselben mit verdünnter Salzsäure auszieht, das Solanin aus der Lösung durch Ammoniak fällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Solanin.

Farblose, mikroskopische Krystallnadeln von bitterem und zugleich kratzendem Geschmack, bei 235° C. erst schmelzend. Das Solanin ist in kaltem Wasser, Alkohol und Aether ziemlich schwer löslich, es ist giftig.

Das Solanin zerlegt sich beim Erwärmen mit verdünnten Säuren unter Wasseraufnahme in Solanidin und Zucker nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Solanin}}{C_{43}H_{71}NO_{16}} + 3H_2O = \underset{\text{Solanidin}}{C_{25}H_{41}NO} + 3(C_6H_{12}O_6)$$

Solanidin.

Das **Solanidin** stellt in heissem Alkohol lösliche, farblose Krystalle dar, die sich im Kohlensäurestrom verflüchtigen. Es reagirt stark alkalisch und verhält sich in der That wie eine organische Base. Es vereinigt sich mit Säuren zu Salzen; die salzsaure Verbindung giebt mit **Platinchlorid** ein Doppelsalz.

Solanicin.

Concentrirte Salzsäure verwandelt das Solanidin in eine weitere nicht genau studirte starke Base: das **Solanicin**.

Auch das Solanin selbst hat basische Eigenschaften und giebt mit 1 Mol. Säure leicht lösliche Salze.

Amygdalin.

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 3H_2O$$

Amygdalin.

Dieses sehr interessante stickstoffhaltige Glucosid ist bis jetzt nur aus den **bitteren Mandeln** dargestellt, doch kommt es auch in den Blättern und Beeren von *Prunus Lauro-cerasus*, in den Blüthen, der Rinde und den Fruchtkernen von *Prunus Padus*, in der Rinde und den jungen Trieben und Blättern von *Sorbus Aucuparia*, in den Fruchtkernen der Kirschen, Aprikosen und Pfirsiche und vielen anderen Pomaceen und Amygdaleen vor.

Durch Ausziehen der durch Pressen von fettem Oel befreiten bitteren Mandeln mit Alkohol gewonnen, stellt das Amygdalin kleine, farblose, perlmutterglänzende Krystallblättchen dar, die geruchlos sind und schwach bitter schmecken. Das Amygdalin löst sich leicht in kochendem Wasser und Weingeist, nicht in Aether auf, beim Erhitzen verliert es zuerst sein Krystallwasser und zersetzt sich dann.

Bittermandelölgährung.

Seine merkwürdigste Eigenschaft ist sein Verhalten zu einem in den Mandeln überhaupt, den bitteren wie den süssen, enthaltenen Fermente: dem **Emulsin**. In Berührung mit diesem, sowie bei Gegenwart jener Bedingungen, die für Gährungsvorgänge wesentlich erscheinen, zerfällt es nämlich unter Aufnahme von Wasser in Bittermandelöl (s. dieses S. 499), Blausäure und Zucker:

$$\underset{\text{Amygdalin}}{C_{20}H_{27}NO_{11}} + H_2O = \underset{\text{Bittermandelöl}}{C_7H_6O} + \underset{\text{Blausäure}}{CNH} + \underset{\text{Zucker}}{2(C_6H_{12}O_6)}$$

Es ist übrigens nicht gewiss, ob diese Spaltung der obenstehenden Formelgleichung genau entsprechend vor sich geht, da nach Einigen bei dieser Zersetzung auch Ameisensäure auftreten soll.

In kochendem Wasser verliert das Ferment seine Wirkung und hierin ist es begründet, dass man nur sehr wenig oder gar kein Bittermandelöl erhält, wenn man die zerstossenen Mandeln sogleich mit Wasser zum Sieden erwärmt. Man muss sie, um eine gute Ausbeute zu erhalten, zuerst mit kaltem Wasser einige Zeit zusammenstellen und dann erst destilliren.

Digitized by Google

Durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure spaltet sich das Amygdalin in analoger Weise.

Wird das Amygdalin mit Alkalien gekocht, so entweicht sämmtlicher Stickstoff in der Form von Ammoniak und es bildet sich Amygdalinsäure, die mit der Basis verbunden bleibt. Verwandelt sich mit Alkalien gekocht in Amygdalinsäure,

Die Amygdalinsäure: $C_{20}H_{26}O_{12}$, ist eine nicht krystallisirbare, zerfliessliche, saure Masse, die Silberoxydsalze reducirt und mit Basen nicht krystallisirbare Salze bildet.

Kocht man das Amygdalin mit Salzsäure, so erhält man unter gleichzeitiger Bildung von Salmiak und brauner Huminkörper, die durch Aether aus diesem Gemenge ausziehbare Mandelsäure (Phenylglycolsäure): $C_8H_8O_3$ (vgl. S. 531). durch Salzsäure in Mandelsäure.

Myronsäure.

$C_{20}H_{19}NS_2O_{10}$.

Dieses merkwürdige Glucosid ist in den schwarzen Senfsamen enthalten und zwar an Kali gebunden. Man erhält es daraus, indem man dieselben mit Weingeist zum Sieden erhitzt, dann mit Wasser extrahirt, den Auszug unter Zusatz von kohlensaurem Baryt eindampft und den Rückstand mit kochendem Weingeist behandelt; die weingeistige Lösung zur Krystallisation gebracht, liefert das myronsaure Kali: $C_{10}H_{18}KNS_2O_{10}$, in kleinen, weissen, seideglänzenden Nadeln, die in Wasser sehr leicht, schwierig in Alkohol und gar nicht in Aether löslich sind. Myronsäure.

Aus dem Kalisalz durch Weinsäure abgeschieden, zersetzt sich die Myronsäure sehr leicht, sie ist im freien Zustande wenig gekannt.

Die wässerige Lösung des myronsauren Kalis mit Myrosin oder einem wässerigen Auszug der weissen Senfsamen zusammengebracht, entwickelt sofort ätherisches Senföl. Das myronsaure Kali spaltet sich daher in Senföl, Traubenzucker und saures schwefelsaures Kali:

$$C_{10}H_{18}KNS_2O_{10} = C_4H_5NS + C_6H_{12}O_6 + KHSO_4$$

Myronsaures Kali — Senföl — Zucker — Saures schwefels. Kali

Es sind demnach in dem myronsauren Kali diese drei Atomgruppen ihren Elementen nach enthalten und in der That lassen sie sich, entweder wie bei der Gährung alle drei von einander trennen, oder es bleiben noch zwei vereinigt.

Barytwasser z. B. fällt aus dem myronsauren Kali einen Theil der Schwefelsäure, ohne dass Senföl entsteht; dieses bleibt mit dem Zucker verbunden in Lösung. Versetzt man dagegen eine Auflösung von myronsaurem Kali mit salpetersaurem Silberoxyd, so erhält man einen Niederschlag: $C_4H_5NAg_2S_2O_4 = C_4H_5NS + Ag_2SO_4$, welcher demnach Senföl und schwefelsaures Silber enthält, während Zucker in Lösung bleibt. Dieser Niederschlag entwickelt in der That schon bei geringem Erwärmen Senföl.

Behandelt man ihn mit Schwefelwasserstoff, so zerfällt er in Allylcyanür, Schwefelsilber, Schwefel und freie Schwefelsäure:

$$C\ H_5NAg_2S_2O_4 + H_2S = C_4H_5N + Ag_2S + S + H_2SO_4$$

Cyanallyl

Chitin.

$C_9 H_{15} N O_6$

Chitin.

Dieser merkwürdige Stoff bildet das Skelett und den Panzer der Gliederthiere (*Articulaten*). Er findet sich in den Flügeldecken der Käfer, in den Panzern der Crustaceen, in den Bedeckungen der Spinnen, bildet aber nicht bloss das äussere Gerüste, sondern dringt auch in die inneren Organe, in die Tracheen, in den Darmcanal und daher geschieht es, dass durch die Reindarstellung dieses Stoffes nicht selten die Form der Thiere, oder einzelne Organe derselben ganz gut erhalten bleiben.

Das Chitin ist ein weisser, amorpher, zuweilen durchscheinender Körper, welcher in der Regel die Form des Gewebes zeigt, aus welchem er dargestellt wurde. Das Chitin ist unlöslich in Wasser, Essigsäure, Alkalien, in Aether, Weingeist und verdünnten Mineralsäuren. Längere Zeit mit Schwefelsäure gekocht, liefert es Ammoniak und Traubenzucker; da es wahrscheinlich ist, dass das Ammoniak dabei nur als secundäres Zersetzungsproduct eines stickstoffhaltigen Körpers auftritt, so muss das Chitin zu den Glucosiden gezählt werden.

Am besten stellt man das Chitin aus den Flügeldecken der Maikäfer dar, indem man dieselben successive mit Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure und Kalilauge erschöpft.

Gerbstoffe. (Gerbsäuren.)

Allgemeiner Charakter.

Allgemeiner Charakter. Unter der Bezeichnung Gerbstoffe oder Gerbsäuren begreift man eine Anzahl stickstofffreier, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehender Körper, die fest und zwar theils krystallisirt und theils amorph sind, keinen Geruch, aber einen eigenthümlich herben zusammenziehenden Geschmack besitzen. Dieselben sind in Wasser und Alkohol löslich, ebenso zuweilen in Aether, ihre Lösungen reagiren sauer und geben mit den meisten Metalloxyden Niederschläge. Die Gerbsäuren zeigen demnach den Charakter schwacher Säuren. Leimlösung wird durch die Auflösungen der Gerbstoffe ebenfalls gefällt, mit thierischer Haut (leimgebenden Geweben) gehen sie unlösliche Verbindungen ein, in welchen die Neigung der Häute zur Fäulniss vollständig aufgehoben ist (Lederfabrikation). Die Gerbstoffe sind nichtflüchtig und geben beim Erhitzen, indem sie sich zersetzen, sogenannte Pyrosäuren, d. h. auf dem Wege der trocknen Destillation gewonnene einfachere Verbindungen von saurem Charakter. Eisenoxydsalze färben sie schwarz oder grün. Bei anhaltendem Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien liefern viele davon Zucker, daneben aber entweder Säuren, oder amorphe braune Substanzen (Phlobaphene), welche bei der Behandlung mit schmelzendem Kali Protocatechusäure, oder auch wohl Portocatechusäure und Phloroglucin geben.

Digitized by Google

Die Gerbstoffe gehören zu den im Pflanzenreiche verbreitetsten Stoffen. Sie finden sich fast in allen Pflanzen und allen Organen derselben. Eine künstliche Darstellung derselben ist noch nicht bekannt. Wegen ihrer adstringirenden, die Contractilität der Gewebe erhöhenden und daher die Se- und Excretionen mässigenden Wirkung finden sie als Arzneimittel mehrfache Anwendung. Ihre wichtigste Anwendung ist aber ihre technische zur Lederfabrikation (Gerberei), zum Schönen der Weine und zur Bereitung der Dinte.

Die wichtigste Gerbsäure ist die

Galläpfelgerbsäure.

Syn. Tannin.

$Є_{27} H_{22} Ѳ_{17}$

Die Galläpfelgerbsäure stellt eine farblose, bis schwach gelbliche, zu einem feinen Pulver zerreibliche amorphe Masse dar, welche einen stark adstringirenden, aber nicht bitteren Geschmack besitzt. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie löslich, weniger in wasserhaltigem Aether. Auf Zusatz von Wasser theilt sich die ätherische Lösung in drei Schichten, die obere ist Aether, welcher wenig Gerbsäure aufgelöst enthält, die mittlere eine Auflösung von Gerbsäure in Aether, die untere eine syrupdicke wässerige Auflösung von Gerbsäure mit wenig Aether. Mit Eisenoxydsalzen giebt die Gerbsäure einen schwarzblauen Niederschlag von gerbsaurem Eisenoxyd, auch bei sehr beträchtlicher Verdünnung der Eisenauflösung noch eine violette Färbung. Auf diesem Verhalten der Gerbsäure beruht einerseits die Bereitung der Dinte, andererseits eine empfindliche Reaction auf Eisenoxydsalze. Die Gerbsäure fällt ferner Brechweinstein, beinahe alle Alkaloide, Albuminate und Leim. Eigenschaften.

Kochsalz, essigsaures Kali und andere Alkalisalze, sowie auch starke Säuren fällen die Gerbsäure aus ihren Auflösungen. Am vollständigsten wird sie übrigens daraus durch Hineinhängen eines Stückchens Haut oder Blase entfernt, die sich damit gerben, d. h. es aufnehmen.

Beim Erhitzen schmilzt die Gerbsäure und zersetzt sich bei 210⁰ bis 215⁰ C. in **Pyrogallussäure**, Kohlensäure und **Melangallussäure**, welche Letztere in der Retorte zurückbleibt. Bei Luftabschluss hält sich eine wässerige Lösung der Gerbsäure unverändert, bei Luftzutritt dagegen schimmelt sie, nimmt aus der Luft Sauerstoff auf, giebt Kohlensäure ab und zerfällt in **Gallussäure** und **Zucker**. Diese Zerlegung erfolgt unter der Einwirkung eines in den Galläpfeln enthaltenen Ferments und wird daher durch Zusatz von Galläpfeln beschleunigt, aber auch Bierhefe, Emulsin, Albuminate bewirken sie, zerlegen aber gleichzeitig den gebildeten Zucker. Giebt bei der trocknen Destillation Pyrogallussäure, und zerfällt durch Fermente und verdünnte Säuren in Gallussäure und Zucker.

Durch verdünnte Schwefelsäure wird die Gerbsäure unter Wasseraufnahme in **Gallussäure** und **Zucker** zerlegt:

Digitized by Google

$$\underset{\text{Gerbsäure}}{C_{27}H_{22}O_{17}} + 4\,H_2O = \underset{\text{Gallussäure}}{3(C_7H_6O_5)} + \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6}$$

Concentrirte Schwefelsäure löst die Gerbsäure unter Bräunung. Durch Chlor und activen Sauerstoff wird sie ebenfalls sehr rasch unter Bräunung zersetzt. Ihre Lösung in Alkalien absorbirt aus der Luft Sauerstoff begierig und zersetzt sich. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge entsteht Gallussäure.

Die Gerbsäure scheint dreibasisch zu sein. Ihre Salze sind meist schwer löslich, amorph und verändern sich in Lösung und im feuchten Zustande an der Luft sehr rasch.

Vorkommen.

Vorkommen. Die Galläpfelgerbsäure findet sich besonders reichlich in den Galläpfeln und zwar in den gewöhnlichen und den chinesischen, — in allen Theilen von *Quercus infectoria*, im Sumach (*Rhus coriaria*) und wie es scheint auch im grünen Thee. Die Galläpfel sind bekanntlich pathologische Producte. Die besten: die asiatischen, entstehen auf jungen Zweigen von *Quercus infectoria* durch den Stich der Gallwespe, wobei diese die Rinde durchbohrt und ihre Eier darunter legt. Durch die Verwundung erfolgt Anschwellung, die sich allmählich zu den Galläpfeln ausbildet, in welchen sich die Eier der Wespe entwickeln und zum Wurme ausgebildet daraus hervorkriechen, um sich später zum Insecte zu metamorphosiren. Die chinesischen Galläpfel sollen durch den Stich einer Aphis auf eine Sumachart entstehen.

Fig. 17.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält die Gerbsäure aus den Galläpfeln, indem man dieselben gepulvert in einen sogenannten Verdrängungsapparat: ein schmales, an einem Ende verschliessbares Gefäss, Fig. 17, bringt und gewöhnlichen wasserhaltigen Aether langsam durchfliessen lässt. Mit dem überschüssigen Aether fliesst eine dickliche gelbe Flüssigkeit ab, die eine concentrirte Lösung von Gerbsäure in ätherhaltigem Wasser ist. Aus dieser Flüssigkeit wird die Säure durch Abdampfen gewonnen.

Weitere wenig studirte Gerbsäuren sind:

Catechugerbsäure: $C_{27}H_{24}O_{12}$?

Catechugerbsäure.

Im Catechu, einem aus Ostindien stammenden, aus *Mimosa Catechu* gewonnenen Extracte enthalten.

Die Eigenschaften der Catechugerbsäure sind denen der Gallusgerbsäure vielfach ähnlich, sie fällt aber Eisensalze schmutzig grün und giebt keine Gallussäure.

Catechusäuren.

Catechusäuren. Die verschiedenen im Handel vorkommenden Sorten von Catechu enthalten ausser Catechugerbsäure noch eine nicht zu den Gerbsäuren gehörige Säure, die

Catechusäure.

Catechusäure (Catechin): $C_{18}H_{18}O_8$. Kleine, seideglänzende Nadeln, löslich in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether, bei 217° C. schmelzend und stärker erhitzt sich unter Bildung von Brenzcatechin und anderen Producten zersetzend. Die wässerigen Lösungen der Catechusäure nehmen

Digitized by Google

beim Kochen Sauerstoff auf und färben sich braun. Auch ihre alkalischen Lösungen färben sich an der Luft. Eisenchlorid färbt sie grün. Sie reducirt edle Metalle aus ihren Lösungen und scheidet aus alkalischen Kupferoxydlösungen Oxydul ab. Beim Schmelzen mit Aetzkali liefert sie Protocatechusäure und Phloroglucin. Auch schon durch blosses Kochen mit Kalilauge erhält man daraus Phloroglucin.

Man erhält diese Säure durch Auskochen des mit kaltem Wasser, welches die Gerbsäure aufnimmt, erschöpften Catechus.

Kinogerbsäure.

Ist der Hauptbestandtheil des Gummi Kino oder Kino, welches ein rothbraunes Extract darstellt und in Westindien aus *Coccoloba uvifera*, in Afrika aus *Drepanocarpus Senegalensis* gewonnen wird. Kinogerbsäure.

Die Kinogerbsäure färbt Eisensalze grün und fällt Leimlösung.

Chinagerbsäure.

Ist in den Chinarinden in Verbindung mit organischen Basen enthalten und wird bei der Gewinnung der letzteren erhalten. Sie ist der Galläpfelgerbsäure sehr ähnlich, fällt aber Eisensalze grün und giebt keine Gallussäure. Ein Zersetzungsproduct derselben ist das Chinaroth, ein rothbrauner Körper, der in den Chinarinden enthalten ist und durch Ammoniak ausgezogen werden kann. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert sie Zucker und Chinaroth; letzteres mit Aetzkali verschmolzen: Protocatechusäure und Essigsäure. Chinagerbsäure.

Kaffeegerbsäure.

Ist in den Kaffeebohnen und im Paraguay-Thee (*Ilex Paraguayensis*) enthalten. Man erhält sie durch Auskochen der Kaffeebohnen mit Weingeist, Fällen der Säure durch Bleizucker und Zerlegung des Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff. Die Kaffeegerbsäure ist gummiartig, leicht löslich, färbt die Eisensalze grün und wird auch in ammoniakalischer Lösung an der Luft rasch grün, indem dabei eine eigenthümliche Säure entsteht, die auch schon in den Kaffeebohnen enthalten ist (Viridinsäure). Kaffeegerbsäure.

Bei der Behandlung mit kochender verdünnter Schwefelsäure giebt sie Zucker und Kaffeesäure, letztere verwandelt sich beim Schmelzen mit Aetzkali in Protocatechusäure und Essigsäure.

Chinovagerbsäure, in der *China nova* enthalten, liefert bei der Behandlung mit verdünnten Säuren Zucker und Chinovaroth, letzteres giebt mit Aetzkali verschmolzen Protocatechusäure und Essigsäure. Chinovagerbsäure.

Ratanhiagerbsäure, in der Ratanhiawurzel, liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Zucker und Ratanhiaroth und letzteres mit Aetzkali Protocatechusäure und Phloroglucin. Ratanhiagerbsäure.

Filixgerbsäure aus der Farrnwurzel (Rad. *Filix mar.*) erhalten, giebt mit verdünnter Schwefelsäure Zucker und Filixroth, mit Aetzkali Protocatechusäure und Phloroglucin. Filixgerbsäure.

Granatwurzelgerbsäure: $C_{20}H_{16}O_{13}$, in der Granatwurzelrinde enthalten, spaltet sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und Ellagsäure: Granatwurzelgerbsäure.

$$\underset{\text{Granatwurzelgerbsäure}}{C_{20}H_{16}O_{13}} + H_2O = \underset{\text{Ellagsäure}}{C_{14}H_6O_8} + \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6}$$

Digitized by Google

Die Ellagsäure liefert aber beim Schmelzen mit Aetzkali Protocatechusäure und Phloroglucin.

So unvollkommen auch alle diese Gerbsäuren bekannt sind, so lassen doch diese Umsetzungen über die nahen Beziehungen der Gerbsäuren zu den Glucosiden und den aromatischen Verbindungen keinen Zweifel. Ob sie aber zu den eigentlichen Glucosiden zählen, ist fraglich, insofern nämlich der Zucker aus anderen darin präformirten Kohlehydraten erst gebildet werden könnte.

Diejenigen, welche bei der Spaltung Phloroglucin liefern, werden auch wohl als Phloroglucide bezeichnet.

Praktische Bemerkungen.

Praktische Bemerkungen zu den Gerbstoffen. Die Gerbstoffe finden eine höchst ausgedehnte technische Anwendung zu einem Zwecke, den ihr Name schon ausspricht: zum Gerben, oder was dasselbe ist, zur Lederfabrikation. Die thierische Haut (die Lederhaut, *Corium*) besteht aus leimgebendem Gewebe, welches feucht sehr rasch fault und getrocknet hart und spröde wird. Die Lederfabrikation beruht nun auf einer solchen Behandlung der thierischen Haut, die die Neigung der Letzteren zur Fäulniss aufhebt, sie aber ausserdem geschmeidig lässt und für Wasser schwerer durchdringlich macht. Eine so präparirte Haut heisst man Leder.

Gerberei.

Die Umwandlung der Häute in Leder ist nun die Aufgabe der Gerberei. Sie geschieht auf chemischem Wege (Loh- und Weissgerberei), oder auf mechanischem Wege: Sämisch-Gerberei. Bei der Lohgerberei wird der Zweck dadurch erreicht, dass man die Häute mit Gerbstoffen imprägnirt, wodurch sie eben in Leder verwandelt werden, indem sich die Gerbstoffe mit der Substanz der thierischen Häute zu Verbindungen von den Eigenschaften des Leders chemisch vereinigen. Eine weitere technische Anwendung finden die Gerbstoffe zur Bereitung der Dinte. Unsere gewöhnliche Schreibedinte enthält als wesentlichen Bestandtheil gerbsaures und gallussaures Eisenoxydul-oxyd als schwarzblauen, in einer Gummilösung suspendirten Niederschlag. Die Alizarindinte ist eine Dinte, die mit Oxalsäure und Indigoschwefelsäure versetzt ist.

Dinte.

Wegen ihrer adstringirenden Eigenschaften finden endlich die Gerbstoffe innerlich und äusserlich Anwendung als Arzneimittel, äusserlich namentlich als *Styptica* (blutstillende Mittel) und zur Beschränkung profuser Schleimflüsse und Eiterungen.

Digitized by Google

Dritte Gruppe.

Krystallisirbare Bitterstoffe und ähnliche indifferente Verbindungen.

Ternär zusammengesetzte, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende, krystallisirbare indifferente organische Verbindungen, theilweise von bitterem Geschmack und giftig. Ihre eigentliche Constitution ist unbekannt. Einige davon schliessen sich den sogenannten Flechtenstoffen, andere den Harzen an. Manche davon mögen vielleicht noch als Glucoside erkannt werden. Allgemeiner Charakter.

Aloïn: $C_{17}H_{18}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$. Ist der wirksame Bestandtheil der *Aloë*, des eingedickten und als Arzneimittel angewandten Saftes mehrerer Aloëarten (*Aloë spicata* u. *Aloë Barbadensis*). Die geschätzteste Sorte ist die *Aloë lucida* s. *Capensis*. Sie kommt in röthlich-braunen, glänzenden Stücken von eigenthümlichem Geruch und widrig bitterem Geschmack in den Handel. Durch Extraction mit Wasser und Eindampfen im luftleeren Raum erhält man daraus das Aloïn. Aloïn.

Das Aloïn bildet farblose, sternförmig gruppirte Nadeln, die in kochendem Wasser und Alkohol löslich sind, anfangs süsslich, dann bitter schmecken, bei 100° C. ihr Krystallwasser verlieren, dann schmelzen und bei höherer Temperatur zersetzt werden. Auch durch Kochen mit Säuren und Alkalien zersetzt sich das Aloïn unter Bildung harzartiger Producte. Mit Brom verbindet es sich zu einem, in gelben Nadeln krystallisirenden Körper, dem Tribromaloïn: $C_{17}H_{15}Br_3O_7$.

Mit Salpetersäure behandelt, geht das Aloïn in

Chrysamminsäure: $C_7H_2(NO_2)_2O_2$, über, die man am einfachsten durch längeres Kochen der Aloë mit Salpetersäure, Concentriren der Lösung und Neutralisation mit kohlensaurem Kali erhält, wobei sich chrysamminsaures Kali abscheidet, welches in Wasser gelöst und durch Salpetersäure zerlegt wird. Chrysamminsäure.

Die Chrysamminsäure, wie aus obiger Formel hervorgeht, eine Nitrosäure, stellt ein grünlich gelbes, krystallinisches Pulver dar, welches an Wasser nur wenig abgiebt, sich aber dabei purpurroth färbt und sich in Alkohol und Aether sowie in starken Säuren leicht löst. Die Chrysamminsäure schmeckt sehr bitter und verpufft beim Erhitzen. Ihre Salze sind alle sehr schwer löslich und ausgezeichnet durch einen schönen goldähnlichen Metallglanz.

Das chrysamminsaure Kali stellt goldgrüne Blättchen, oder bei raschem Erkalten der Lösung abgeschieden, ein carminrothes krystallinisches Pulver dar; das Barytsalz ist zinnoberroth und wird durch Reiben metallglänzend. Auch die chrysamminsauren Salze verpuffen beim Erhitzen. Bei der Behand-

Digitized by Google

lung mit kochendem Ammoniak geht die Chrysamminsäure in metallisch grün glänzende Nadeln von Chrysamminamid über, aus dessen Lösung durch Säuren die dunkelolivengrüne Krystalle bildende Amidochrysamminsäure gefällt wird. Durch Salpetersäure geht Letztere wieder in Chrysamminsäure über. Die Zusammensetzung dieser Körper ist noch nicht festgestellt. Beim Kochen mit Schwefelkalium löst sich die Chrysamminsäure zu einer intensiv blauen Flüssigkeit auf, aus der sich beim Erkalten Hydrochrysamid: $C_7H_6N_2O_3$, in Krystallen ausscheidet, die in durchfallendem Lichte blau, in reflectirtem kupferroth erscheinen.

Chrysamminamid. Amidochrysamminsäure und Hydrochrysamid.

Antiarin: $C_{14}H_{20}O_5$. Ist der wirksame Bestandtheil des Upasgiftes (*Upas Antiar*), welches von den Javanesen aus *Antiaris toxicaria* bereitet wird und zum Vergiften ihrer Pfeilspitzen dient. Duch Auskochen mit Alkohol erhält man aus dem Upasgifte das Antiarin, ein in farblosen Blättchen krystallisirender neutraler Körper, der in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist. In Wunden gebracht, wirkt es tödtlich.

Antiarin. Ist höchst giftig.

Athamanthin: $C_{24}H_{30}O_7$. Ist in der Wurzel und den Samen von *Athamantha Oreoselinum* enthalten und wird daraus durch Extraction mit Aether als ein allmählich krystallinisch erstarrendes Oel erhalten. Es bildet wawellitförmige Krystallgruppen, schmilzt bei 79° C. und ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Erhitzen wird es zersetzt.

Athamanthin

Beim Erhitzen mit Salzsäure zerfällt es in Valeriansäure und Oroselin:

geht beim Kochen mit Säuren in Oroselin und Valeriansäure über.

$$\underset{\text{Athamanthin}}{C_{24}H_{30}O_7} = \underset{\text{Oroselin}}{C_{14}H_{10}O_3} + \underset{\text{Valeriansäure}}{2(C_5H_{10}O_2)}$$

Dieselbe Zersetzung erleidet es durch Schwefelsäure.

Oroselin: $C_{14}H_{10}O_3$, ist eine in farblosen Krystallen sich ausscheidende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether schwer lösliche Verbindung. Es ist nicht-flüchtig, und verwandelt sich beim Kochen mit Wasser unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser in Oroselon: $C_{14}H_{12}O_4$, einen leicht löslichen, krystallisirbaren Körper.

Oroselin.

Mit Salpetersäure behandelt, giebt Athamanthin eine Nitroverbindung: $C_{24}H_{27}(NO_2)_3O_7$.

Laserpitin: $C_{24}H_{36}O_7$. Ist in der Wurzel von *Laserpitium latifolium* enthalten und wird daraus durch Weingeist ausgezogen.

Laserpitin.

Farblose, geruch- und geschmacklose rhombische Prismen, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, sowie in Chloroform. Sie schmelzen bei 114° und sublimiren, stärker erhitzt, unzersetzt.

Bei der Behandlung mit Kalihydrat zerfällt es in Angelicasäure und einen harzartigen Körper von pfefferartigem Geruch (Laserol) nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Laserpitin}}{C_{24}H_{36}O_7} + H_2O = \underset{\text{Laserol}}{C_{14}H_{22}O_4} + \underset{\text{Angelicasäure}}{2(C_5H_8O_2)}\ .$$

Digitized by Google

Peucedanin. Imperatorin: $C_{24}H_{24}O_6$. Wird aus der Wurzel von *Peucedanum officinale* und *Imperatoria Ostruthium* durch Ausziehen mit Weingeist gewonnen.

Peucedanin

Kleine, farblose, bei 75° C. schmelzbare Prismen, in Wasser wenig löslich. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt es unter Wasseraufnahme in Angelicasäure und Oroselon:

zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Angelicasäure und Oroselon.

$$C_{24}H_{24}O_6 + 2H_2O = 2(C_5H_8O_2) + C_{14}H_{12}O_4$$

Peucedanin Angelicasäure Oroselon

Pikrotoxin: $C_{10}H_{12}O_4$. Dieser in den sogenannten Kokkelkörnern: den Früchten von *Menispermum Cocculus*, vorkommende Bitterstoff wird daraus durch kochenden Alkohol, oder durch Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen. Es stellt das Pikrotoxin farblose, glänzende Blättchen dar, die einen unerträglich bitteren Geschmack besitzen und in heissem Wasser, in Alkohol und Aether löslich sind. Das Pikrotoxin ist äusserst giftig und wirkt schon in kleiner Dosis Schwindel erregend. Es ist der wirksame Bestandtheil der Kokkelskörner.

Pikrotoxin ist sehr giftig.

Santonin: $C_{15}H_{18}O_3$. Ist im Wurmsamen: den Blumenköpfen von *Artemisia santonica* s. *Vahliana*, dessen wirksamer Bestandtheil das Santonin ist, enthalten. Man gewinnt es daraus, indem man den Wurmsamen mit Kalkmilch auskocht und den Auszug durch Salzsäure fällt. Es krystallisirt in perlmutterglänzenden Prismen, die farb- und geruchlos sind und schwach bitter schmecken und sich am Lichte rasch gelb färben, wobei sie nicht selten zerspringen. Die Krystalle erleiden dabei weder eine Gewichtsveränderung, noch eine Aenderung der Zusammensetzung. Das Santonin schmilzt bei 168° C. und erstarrt krystallinisch, wird es plötzlich abgekühlt, so erstarrt es amorph. Beim Erhitzen sublimirt es zum Theil unzersetzt. Es ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Das Santonin zeigt schwach saure Eigenschaften, es löst sich in Alkalien zu wenig beständigen salzartigen Verbindungen auf. Die Farbe einer alkoholischen Kalilösung ist vorübergehend carminroth.

Santonin ist der wirksame Bestandtheil des Wurmsamens.

Cantharidin: $C_5H_6O_2$? Das Cantharidin findet sich in verschiedenen Insecten der Gattung Lytta, insbesondere aber in den spanischen Fliegen oder *Canthariden* (*Meloë vesicatarius*), deren wirksamen, blasenziehenden Bestandtheil es darstellt.

Cantharidin

Aus den Canthariden durch Weingeist oder Aether ausgezogen, krystallisirt das Cantharidin nach dem Verdunsten der Lösung in farb- und geruchlosen kleinen Tafeln, die bei 210° C. schmelzen und in Nadeln sublimiren. In Wasser und kaltem Weingeist löst sich das Cantharidin nicht, wohl aber in kochendem Alkohol und in Aether. Auch in concentrirter Schwefelsäure ist es ohne Zersetzung löslich und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder gefällt. In Alkalien löst es sich ebenfalls auf. Innerlich wirkt es als heftiges Gift, bewirkt Magenentzün-

ist der wirksame Bestandtheil der Canthariden.

dung und wirkt ausserdem sehr reizend auf das Harn- und Geschlechtssystem; äusserlich, auf die Haut gebracht, zieht es Blasen. (Daher die Anwendung der Canthariden als *Emplastrum*, *Tinctura Cantharidum* etc. als *Vesicans*).

Larixin.

Larixin: $C_{10}H_{10}O_5$. Ist in der Rinde des Lerchenbaumes (*Pinus Larix*) enthalten und wird daraus durch Destillation des wässerigen, bis zur Syrupconsistenz verdunsteten Extracts gewonnen und durch Sublimation gereinigt. Grosse farblose, der Benzoësäure ähnliche Krystalle, schon bei 93° C. sublimirend und bei 153° C. schmelzend, von schwach bitterem adstringirendem Geschmack. Leicht löslich in kochendem Wasser und in Alkohol, schwieriger in Aether. Eisenoxydsalze färben die Lösung schön purpurroth. Bei der Oxydation des Larixins durch Salpetersäuse entsteht Oxalsäure.

Umbelliferon.

Umbelliferon: $C_6H_4O_2$. Dieser dem Chinon isomere Körper entsteht bei der trocknen Destillation zahlreicher Harze aus der Familie der Umbelliferen, namentlich auch des Galbanums, sowie bei der trocknen Destillation des eingedampften alkoholischen Extracts der Seidelbastrinde. Grosse, farblose, rhombische Prismen, leicht löslich in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung zeigt ähnlich dem Aesculin in ausgezeichnetem Grade die Erscheinung der Fluorescenz. Das Umbelliferon ist geschmacklos, schmilzt erst bei 240° C., sublimirt aber schon vor dem Schmelzen. Es reducirt die Oxyde edler Metalle, nicht aber Kupferoxyd. Mit Aetzkali geschmolzen liefert es Resorcin, mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung behandelt Umbellsäure. Es steht jedenfalls zu den aromatischen Verbindungen in nächster Beziehung.

Vierte Gruppe.

Chromogene und Farbstoffe.

Allgemeiner Charakter.

Unter dieser Ueberschrift handeln wir eine Reihe organischer Verbindungen ab, welche nur durch ein sehr äusserliches und loses Band zusammengehalten werden. Sie sind nämlich entweder durch eine bestimmte Farbe ausgezeichnet, die auch gewöhnlich ihren Verbindungen zukommt (Pigmente), oder es sind ungefärbte Stoffe, die aber unter gewissen Einflüssen in gefärbte übergehen (Chromogene). In ihrer Zusammensetzung und in ihrem chemischen Charakter zeigen sie nur sehr geringe Uebereinstimmung. Einige sind ternär zusammengesetzt,

und bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, andere dagegen sind stickstoffhaltig. Einige sind indifferent, andere von basischer Natur (z. B. Berberin), im Allgemeinen aber zeigen die meisten den Charakter schwacher Säuren und verbinden sich mit vielen Metalloxyden. Besonders gross ist ihre Verwandtschaft zu Bleioxyd, Zinnoxyd und Thonerde, womit sie unlösliche Verbindungen bilden, die von ausgezeichneter Farbe sind und unter dem Namen Lacke oder Lackfarben in der Malerei angewendet werden. Ein eigenthümliches Verhalten zeigen ferner die Farbstoffe zur pflanzlichen und thierischen Faser, sie fixiren sich nämlich darauf, d. h. färben sie, direct und dauernd: substantive Farben, oder sie bedürfen, um sich darauf fixiren zu können, ein Bindemittel, welches selbst ebensowohl mit der Faser, wie mit dem Pigmente sich verbinden kann. Derartige Pigmente heissen adjective Farben und die sie auf Geweben fixirenden Bindemittel Beizen oder Mordants. Die gewöhnlichsten Beizen sind Alaun, dem man Bleizucker oder Weinstein zusetzt, ausserdem essigsaure Thonerde, Zinnsalz, Eisensalze u. dgl. m.

Lackfarben.

Substantive Farben.

Adjective Farben.

Die Chromogene und Pigmente sind durch den Lebensprocess erzeugte Materien und die Ursache der charakteristischen Färbung pflanzlicher und thierischer Organe und Gewebe. Dass in den meisten Fällen ihre Färbung von ihrer Zusammensetzung abhängig ist, ergiebt sich daraus, dass die geringste chemische Veränderung, die sie erleiden, auch ihre Farbe verändert, oder aufhebt und dass umgekehrt die Chromogene in vielen Fällen nachweisbar durch chemische Vorgänge, durch Gährung, durch Sauerstoffaufnahme, durch Ammoniak, in Farbstoff, d. h. gefärbte Materien übergehen. Die meisten Pigmente und Chromogene sind pflanzlichen Ursprungs, verhältnissmässig wenige kommen im Thierkörper vor. Die charakteristischen Färbungen der Blumen, Blätter und anderer Pflanzenorgane rühren von ihnen her. Viele Pflanzen enthalten aber nur Chromogene, die erst künstlich in Farbstoffe übergeführt werden können, oder die sich in bestimmten Phasen der Entwickelung der Pflanze in Pigmente verwandeln. Ob wirklich jedem Pigmente ein Chromogen entspricht, ist nicht mit Sicherheit ermittelt, aber gewiss ist es, dass gewisse Pigmente in ihre Chromogene zurückverwandelt werden können.

Obgleich einige Farbstoffe sehr eingehenden chemischen Untersuchungen unterworfen und daraus zahlreiche interessante chemische Verbindungen isolirt sind, so ist doch ihre chemische Constitution noch wenig aufgeklärt und schon aus diesem Grunde scheint es geboten, sie unter einem mehr praktischen Gesichtspunkte zusammenzufassen. Ihre Bedeutung ist in der That eine vorwiegend technische und physiologische. Viele davon stehen übrigens in der nächsten Beziehung zu den aromatischen Verbindungen.

So wie die Farbstoffe, die technische Anwendung als Färbematerial finden, in den Handel kommen und angewendet werden, sind sie keine

chemische Individuen, sondern Gemenge mehrerer Verbindungen, die daraus isolirt werden können. Sie enthalten daher häufig verschiedene und nicht selten verschieden gefärbte Pigmente und für ihre Färbung unwesentliche Stoffe. Meist sind sie fest, geruch- und geschmacklos, zum Theil sublimirbar, selten krystallisirt, viele lösen sich in Wasser, einige aber auch in Alkohol, in Aether und fetten oder ätherischen Oelen.

Die Farbstoffe werden gebleicht:

Veränderungen der Farbstoffe. Die Farbstoffe werden gebleicht, d. h. in ihrer chemischen Zusammensetzung geändert und dadurch zu farblosen Materien:

durch Licht, Wärme, Sauerstoff, Chlor und schweflige Säure.

a. Durch Licht, unter Mitwirkung des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft. Es beruht hierauf die Rasenbleiche und das sogenannte Verschiessen der Farben.

b. Durch Wärme. Viele Farbstoffe erleiden, meist bei Gegenwart von Luft, durch eine geringe aber andauernde Erwärmung, namentlich wenn zugleich Feuchtigkeit vorhanden, Veränderungen in der Farbenstärke, bisweilen bis zur völligen Entfärbung sich steigernd.

c. Durch Sauerstoff. Durch die Einwirkung des Sauerstoffs gehen viele Chromogene in Pigmente über, anderseits aber trägt der Sauerstoff am meisten zu ihrer Vernichtung bei. Namentlich durch Sauerstoff *in statu nascendi*, durch activen Sauerstoff: Ozon, werden alle Pigmente sehr rasch zerstört, indem sich ungefärbte Oxydationsproducte bilden.

d. Dass freies Chlor auf gefärbte organische Materien bleichend wirkt, wurde bereits im I. Bande dieses Werkes erörtert. Die bleichende Wirkung des Chlors ist eine Folge seiner energischen Verwandtschaft zum Wasserstoff. Indem es den Farbstoffen Wasserstoff entzieht, bewirkt es eine chemische Veränderung derselben. Bei Gegenwart von Wasser wirkt es aber zugleich oxydirend und es scheinen bei der Chlorbleiche in der That beide Momente zur Wirkung zu concurriren. Durch Chlor gebleichte Farbstoffe können nicht mehr restituirt werden.

e. Auch schweflige Säure wirkt bleichend auf viele organische Farbstoffe. In einigen Fällen scheint die bleichende Wirkung darauf zu beruhen, dass sich die schweflige Säure mit den Farbstoffen zu farblosen Verbindungen vereinigt. In diesen Verbindungen ist der Farbstoff noch unzerstört enthalten, denn behandelt man die so gebleichten Materien mit verdünnter Schwefelsäure, so kommt die Farbe wieder zum Vorschein. In dieser Weise verhalten sich namentlich die rothen und blauen Farbstoffe der Blumen. Andere Farbstoffe dagegen werden durch schweflige Säure in der Art gebleicht, dass die ursprüngliche Farbe nicht mehr restituirt werden kann. Die Wirkung der schwefligen Säure beruht in solchen Fällen darin, dass selbe dem Farbstoffe Sauerstoff entzieht und sich in Schwefelsäure verwandelt. Dies geschieht namentlich unter Mitwirkung des Lichts. Schüttelt man schweflige Säure mit Farbstoffen und Luft, so wird zugleich mit der schwefligen Säure auch

Digitized by Google

der Farbstoff oxydirt. Zu derartigen Farbstoffen gehört unter anderen der Indigo.

Farbenveränderungen erleiden die Pigmente:

a. Durch Säuren. Durch Säuren werden manche blaue Farbstoffe (z. B. Lackmus) roth, rothe gelb gefärbt. Ihre Wirkung im Allgemeinen hängt aber von ihrem Concentrationsgrade und anderen Verhältnissen ab. Farbenveränderungen der Farbstoffe.

b. Durch Alkalien. Die durch Säuren hervorgerufenen Veränderungen der Farbstoffe werden durch Alkalien wieder aufgehoben. So werden durch Säuren geröthete blaue Pigmente durch Alkalien wieder blau. Sie verwandeln ferner mehrere gelbe Farbstoffe in Braun oder Roth, einige blaue und rothe in Grün u. s. w.

c. Durch andere Metalloxyde. Die durch Metalloxyde in den Auflösungen der Pigmente erzeugten Niederschläge: die Lacke, zeigen häufig nicht die Farbe des ursprünglichen Pigments, sondern davon verschiedene. Die Färberei macht von dieser Thatsache vielfachen Gebrauch.

Noch muss endlich des Verhaltens der Farbstoffe gegen thierische Kohle Erwähnung geschehen. Wie bereits im I. Bande dieses Werkes, 3 Aufl. S. 315, erörtert wurde, besitzt die Thierkohle, d. h. die durch Verkohlen thierischer Substanzen erhaltene Kohle, ein eminentes Entfärbungsvermögen für organische Farbstoffe, wobei der Farbstoff in der Kohle unverändert fixirt bleibt; denn zieht man die Kohle mit Kalilauge aus, so löst diese den Farbstoff wieder auf. Von dem Entfärbungsvermögen der Thierkohle macht man vielfache technische Anwendungen. Auch im Kleinen wird die Thierkohle in den Laboratorien angewendet, wenn es sich darum handelt, gefärbte Lösungen zu entfärben, gefärbte Krystalle farblos zu erhalten u. s. w. Verhalten der Farbstoffe gegen thierische Kohle.

Wir wollen nun die wichtigeren Farbstoffe, so wie sie praktische Anwendung finden und ihre näheren wichtigeren Bestandtheile abhandeln.

a. Pflanzliche Farbstoffe.

Farbstoffe und Chromogene der Flechten.

In der Familie der Flechten (*Lichenes*) sind gewisse Verbindungen ziemlich allgemein verbreitet, die entweder Chromogene sind, oder durch verschiedene Einwirkungen sich in der Art spalten, dass eines der Spaltungsproducte ein Chromogen ist. Viele derartige Verbindungen können als gepaarte Verbindungen eines und desselben Chromogens mit verschiedenen anderen Materien (meist Säuren) angesehen werden. Häufig endlich ist das durch Spaltung entstandene Chromogen selbst wieder eine Allgemeiner Charakter.

Digitized by Google

gepaarte spaltungsfähige Verbindung, die in ein einfacheres Chromogen und eine Säure gespalten werden kann.

Die sogenannten Flechtensäuren, jedenfalls aromatische Säuren von complexer Structur und unter dieser Rubrik bereits S. 547 u. ff. beschrieben, sind solche gepaarte Chromogene; bei der Behandlung mit Alkalien, ja wohl auch schon durch blosses Kochen mit Alkohol und Wasser, zerfallen sie in eine einfachere Säure und in einen zweiten Körper, der selbst wieder eine Säure, oder aber ein indifferenter Körper ist. Einer der gewöhnlichsten, durch solche Spaltungen entstehenden Stoffe ist die Orsellinsäure, die aber selbst wieder leicht in Orcin und Kohlensäure zerfällt. Orcin aber ist ein Chromogen, welches durch Ammoniak und Sauerstoff bei Gegenwart von Feuchtigkeit in ein rothes Pigment übergeht, vgl. S. 547 u. ff., und wahrscheinlich in allen als Färbematerial dienenden Flechten in mehr oder weniger complicirter Paarung enthalten ist.

Orseille. Cudbear. Persio. Die unter den vorstehenden Namen in den Handel kommenden Flechten- und Flechtenfarbstoffe stammen von *Roccella-* und *Variolaria-*Arten. Die Flechten werden mit Kalkmilch, oder Ammoniak ausgezogen, die die Flechtensäuren enthaltenden Extracte mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag in Ammoniak gelöst und wenn die Lösung das Maximum der Färbung erreicht hat, sofort zum Färben benutzt, oder eingedampft und als Orseilleextract (Orseille-Carmin) in den Handel gebracht. Das Färbende in der Orseille ist das Orceïn, welches einen Hauptbestandtheil der Orseille des Handels ausmacht; seine Bildung und Abstammung haben wir bereits erörtert.

Farbstoff des Lackmus.

Lackmus.

Der Lackmus wird aus mehreren Flechten, namentlich aber aus *Lecanora tartarea*, in ganz ähnlicher Weise wie die Orseille bereitet. Die Flechte wird gemahlen und mit ammoniakalischen Flüssigkeiten, Harn z. B., der Verwesung überlassen. Man setzt hierauf Alaun, Pottasche und Kalk zu und überlässt die Mischung sich selbst so lange, bis das Maximum an Farbstoff erreicht ist. Man formt dann die Masse unter Zusatz von Sand und Kreide zu Würfeln und bringt sie so in den Handel. Die Theorie des Vorgangs ist unaufgeklärt, doch weiss man, dass der eigentliche Farbstoff des Lackmus im freien Zustande roth und dem Orceïn sehr ähnlich ist, so wie dass auch er aus Orcin entsteht. Durch die blaue Färbung, welche der Lackmusfarbstoff durch Alkalien annimmt, erweist sich derselbe von dem der Orseille wesentlich verschieden.

Kann direct aus Orcin erhalten werden.

Er kann übrigens direct aus Orcin erhalten werden, indem man dasselbe mit 1 Thl. Ammoniak, 25 Thln. krystallisirter Soda und 5 Thln. Wasser 4 bis 5 Tage unter öfterem Umschütteln in einem unvollständig verschlossenen Gefässe auf 60° bis 80° C. erwärmt und hierauf durch

Digitized by Google

Salzsäure den Farbstoff fällt. So dargestellt zeigt er metallischen Reflex, löst sich in Wasser wenig, leicht in Alkohol und Aether.

Der blaue wässerige Auszug des Lackmus: die Lackmustinctur, findet in der analytischen Chemie die bekannte Anwendung, die sich aus den oben angeführten Eigenschaften desselben erklärt.

Farbstoffe des Krapps.

Der sogenannte Krapp ist die Wurzel der Färberröthe: *Rubia tinctorum*, deren Cultur in manchen Gegenden einen sehr wichtigen Zweig der Landwirthschaft ausmacht, da der Krapp unter allen ächten rothen Farben die wohlfeilste ist. Vorzugsweise wird er in der Levante, in Frankreich und in Holland cultivirt. Das Färben mit Krapp ist einer der wichtigeren Zweige der Färbekunst. Krapp.

Die frische Krappwurzel enthält keine Farbstoffe, wohl aber ein Chromogen, welches unter gewissen Einwirkungen in Pigmente übergeht. Bei dem Aufbewahren des Krapps findet bereits ein derartiger Uebergang des Chromogens in Farbstoff statt und man wendet daher in der Färberei niemals frische Krappwurzel an, sondern lässt sie erst zwei bis drei Jahre lang liegen, wobei unter Mitwirkung eines nicht näher gekannten Fermentes der Uebergang des Chromogens in Farbstoff erfolgt.

Das in den frischen Krappwurzeln enthaltene Chromogen ist die

Rubierythrinsäure: $C_{16}H_{18}O_9$, ein in leicht löslichen, gelben, seidenglänzenden Prismen krystallisirendes Glucosid, welches sich in Alkalien mit blutrother Farbe löst. Das im Krapp enthaltene Chromogen ist die Rubierythrinsäure.

Diese Säure spaltet sich nämlich durch ein im Krapp enthaltenes Ferment, ebenso aber auch beim Kochen mit verdünnter Salzsäure und Alkalien in Alizarin, Zucker und wahrscheinlich noch andere Producte.

Das Alizarin aber und das Purpurin, ein im alten Krapp ebenfalls vorkommender Körper, sind die Pigmente des Krapps.

Alizarin: $C_{14}H_8O_4$.

Das Alizarin stellt, aus Alkohol krystallisirt, morgenrothe Prismen dar, die beim Erwärmen auf 100° C. Krystallwasser verlieren, dabei rein roth werden, bei höherer Temperatur aber in langen orangerothen Prismen sublimiren. Das Alizarin ist in kaltem Wasser kaum löslich, wohl aber in kochendem, in Alkohol und Aether. In Alkalien ist es mit Purpurfarbe löslich und Alaunlösung erzeugt in den alkalischen Auflösungen einen schön rothen Niederschlag, den Krapplack. Kalk und Baryt geben blaue Lacke. Die alkalischen Auflösungen erscheinen in durchfallendem Lichte purpurroth, in reflectirtem violett. Concentrirte Schwefelsäure löst das Alizarin mit blutrother Farbe ohne Veränderung auf. Mit Thonerde gebeizte Zeuge werden durch Alizarin tiefroth, mit Eisen- Alizarin.

Digitized by Google

oxyd gebeizte violett gefärbt. Mit Zinkstaub behandelt, liefert es Anthracen: $C_{14}H_{10}$.

Purpurin: $C_{14}H_8O_5$.

Purpurin.

In alter Krappwurzel ist neben Alizarin auch Purpurin enthalten; man erhält diesen Körper auch durch eine Gährung des Krapps, die durch Hefe eingeleitet, alles Alizarin in Purpurin verwandelt. Das Purpurin bildet rothgelbe Prismen, verliert bei 100° C. sein Krystallwasser und wird ähnlich wie das Alizarin roth, ist leicht schmelz- und sublimirbar, in Wasser, Alkohol und Aether löslich. In Alkalien löst es sich mit johannisbeerrother Farbe auf, mit Kalk und Baryt giebt es purpurrothe Lacke und färbt gebeizte Zeuge ähnlich wie Alizarin. Mit Salpetersäure behandelt liefert es, wie auch das Alizarin, **Oxalsäure** und **Phtalsäure**.

Anwendung des Krapps.

Anwendung des Krapps. Der Krapp findet eine ausgedehnte Anwendung in der Färberei. Das Wirksame beim Färben mit Krapp ist stets das Alizarin, doch hat an der Wirkung auch das Purpurin einen Antheil. Es ist daher die Aufgabe gegeben, die Rubierythrinsäure möglichst vollständig in Alizarin zu verwandeln. Dies ist bei dem Ablagern der Krappwurzel der Fall und geschieht auch wohl durch Behandlung des Krapps mit concentrirter Schwefelsäure, wodurch alles Chromogen in Alizarin verwandelt wird. Mit Schwefelsäure behandelter Krapp führt im Handel den Namen **Garancine**.

Garancine.

Bei dem gewöhnlichen Krappfärben wird das gebeizte Zeug mit Wasser, in welchem Krappwurzel (getrocknet und gemahlen) fein vertheilt ist, allmählich bis zum Sieden erhitzt, wobei das Alizarin, zum Theil erst während des Erhitzens aus der Rubierythrinsäure gebildet, sich im kochenden Wasser löst und von der Faser aufgenommen wird. Bei der **Türkischroth-Färberei** wird ebenfalls der Krapp als Färbemittel angewendet und das Alizarin auf der mit Oel und Alaun (auch wohl Pottasche, Schafmist) gebeizten Baumwolle fixirt.

Türkischroth-Färberei.

Verarbeitung der Waschwässer vom Krapp auf Alkohol.

Die Waschwässer von der Krappfärberei enthalten, da die Rubierythrinsäure sich in Alizarin und Zucker spaltet und nur ersteres von der Faser aufgenommen wird, viel Zucker. Man hat in neuerer Zeit angefangen, sie durch Hefe in geistige Gährung zu versetzen, und daraus Alkohol zu gewinnen.

Beziehung der Färberröthe zu den Knochen.

Eine eigenthümliche Beziehung zeigt die Färberröthe zu den Knochen. Bei der Fütterung von Thieren mit Färberröthe nehmen die Knochen derselben eine röthliche Färbung an.

Farbstoffe des Campechenholzes.

Das Blauholz

Im Campechenholze: *Haematoxylon Campechianum* (Blauholz), von einem Baume Mexicos stammend und als Färbematerial von ausgedehnter Anwendung ist das

Haematoxylin: $C_{16}H_{14}O_6 + 3\,H_2O$,

enthält das Chromogen Hämatoxylin.

enthalten, ein Chromogen, welches durchsichtige, glänzende, strohgelbe Säulen bildet. Es schmeckt süss, ist in Wasser in der Kälte wenig lös-

Digitized by Google

lich, löst sich aber leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether.

Die wässerige Lösung wird durch den Sauerstoff der Luft nicht verändert, aber bei der Gegenwart der geringsten Menge Ammoniak wird sie roth, indem das Hämatoxylin dabei in die Ammoniakverbindung des Hämateïns übergeht. Das Hämateïn-Ammoniak stellt violettgefärbte mikroskopische Krystalle dar, die sich in Wasser mit purpurrother Farbe lösen. Die Lösung giebt mit Metalloxyden blaue und violette Lacke. Den Uebergang des Hämatoxylins in Hämateïn-Ammoniak erläutert nachstehende Formelgleichung: Dieses geht an ammoniakhaltiger Luft in den Farbstoff Hämateïn über.

$$\underset{\text{Hämatoxylin}}{C_{16}H_{14}O_6} + 2\,NH_3 + O = \underset{\text{Hämateïn-Ammoniak}}{C_{16}H_{12}O_6,\ 2\,NH_3} + H_2O$$

Dieses Verhaltens halber dient das Hämatoxylin als sehr empfindliches Reagens auf freies Ammoniak.

Hämateïn: $C_{16}H_{12}O_6$. Hämateïn.

Aus dem Hämateïn-Ammoniak, der Verbindung, die sich bei Einwirkung ammoniakhaltiger Luft auf Hämatoxylin bildet, erhält man das Hämateïn durch Kochen der Lösung mit Essigsäure, wobei sich das Hämateïn als braunrother voluminöser Niederschlag ausscheidet, der beim Trocknen eine grüne Farbe mit metallischem Reflex annimmt, aber zerrieben ein rothes Pulver giebt. Das Hämateïn ist in Wasser, in Alkohol und in Aether löslich.

Aehnlich wie die Farbstoffe des Blauholzes verhalten sich jene des Fernambukholzes, von *Caesalpinia Brasiliensis*, welches als rothes Färbematerial vielfach angewendet wird, unter anderem zur Bereitung der rothen Dinte. Der in dem Fernambuk- und Brasilienholz enthaltene und dem Hämateïn vielfach ähnliche Farbstoff wurde Brasilin genannt. Aehnlich verhalten sich die Farbstoffe des Fernambuk- und Brasilienholzes.

Farbstoffe des Sandelholzes.

In dem Sandelholze (*Pterocarpus santalinus*), welches zum Färben und als Zahnpulver häufig gebraucht wird, ist ein rother Farbstoff enthalten, das Das Sandelholz enthält

Santalin: $C_{15}H_{14}O_5$. Man erhält dasselbe durch Extraction des Holzes mit Weingeist, Fällen des Auszuges mit Bleizucker und Zersetzung des Niederschlages mit Schwefelsäure und Alkohol. Santalin.

Das Santalin stellt schön rothe mikroskopische Krystalle dar, die in Wasser unlöslich, aber löslich in Alkohol, Aether und concentrirter Schwefelsäure sind. Die alkalischen Lösungen haben eine violette Farbe und geben mit Chlorcalcium einen violetten Lack. Auch mit Bleioxyd ist das Santalin verbindbar.

Farbstoffe des Safflors.

Der Safflor

Die Blüthen des Safflors (*Carthamus tinctorius*) enthalten einen rothen und einen gelben Farbstoff. Letzterer lässt sich aus den Blüthen durch Wasser ausziehen und führt den Namen

enthält Safflorgelb

Safflorgelb. Das Safflorgelb gehört zu den schönsten gelben organischen Farbstoffen, seine Lösung färbt stark, reagirt sauer, zersetzt sich aber an der Luft sehr bald unter Bräunung. Durch Bleizucker und Ammoniak erhält man in seinen Lösungen einen gelben Niederschlag.

Behandelt man den mit Wasser erschöpften Safflor mit kohlensaurem Natron so zieht dieses das

und Carthamin.

Carthamin: $\text{Ɵ}_{14}H_{16}\text{Ɵ}_{7}$, oder Safflorroth aus, welches, wenn man in die Lösung etwas Baumwollle und Citronensäure bringt, sich auf die Baumwolle niederschlägt. Man löst es abermals in Sodalösung auf und fällt es aus der Lösung durch Essigsäure oder Citronensäure.

Nach dem Trocknen stellt das Cartaminh ein metallisch glänzendes, in dünnen Schichten purpurrothes krystallinisches Pulver dar, welches unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether, aber leicht in Alkalien löslich ist. Seine Lösungen sind schön roth gefärbt, gehen aber bald in Gelb über.

Ist in der flüssigen Schminke und in den rothen Schminkblättern enthalten.

Man bedient sich des Carthamins zum Rosenrothfärben von Seide und Baumwolle. Die flüssige Schminke (*rouge vert*), und die rothen Schminkblätter (*rouge en feuille*) enthalten hauptsächlich Carthamin.

Als weitere rothe pflanzliche Farbstoffe erwähnen wir:

Drachenblut.

Drachenblut. Dunkelrothes Harz aus *Calamus Draco*, *Dracaena Draco* und *Pterocarpus Draconis*. Der Farbstoff wurde Draconin genannt.

Alkanna.

Alkanna. Die Wurzelrinde der *Anchusa tinctoria* oder *Orcanette*. Aether zieht daraus einen schönen rothen Farbstoff aus, das Anchusin, welcher sehr wenig beständig ist. Man benutzt die Alkanna in der Pharmacie zum Färben von Tincturen, Oelen, Zahnpulver u. dgl.

Rottlerafarbstoff.

Rottlerafarbstoff. Aus *Rottlera tinctoria*, einem Baume Ostindiens, wird ein Farbmaterial gewonnen, welches in Gestalt eines ziegelrothen sandigen Pulvers in den Handel kommt. Alkalien lösen dasselbe mit rother Farbe. Aether zieht daraus das Chromogen Rottlerin: $\text{Ɵ}_{11}H_{11}\text{Ɵ}_{3}$, aus, welches in gelben Nadeln krystallisirt, die in Alkalien mit tiefrother Farbe löslich sind. Der Rottlerafarbstoff wird zum Färben von Seide verwendet.

Chica.

Chicaroth, Carajura. Aus den Blättern der *Bignonia Chica* am Orinoco und Rio Meta durch eine Art Gährung gewonnen, und in dunkelrothen Kuchen in den Handel kommend. Der Farbstoff ist nahezu unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; er wird von den Indianern zum Bemalen des Gesichts, in Nordamerika und Brasilien zum Färben benutzt. Mit Salpetersäure behandelt, liefert er Pikrinsäure, Oxalsäure, Blausäure und Anissäure.

Digitized by Google

Purrée.

Unter diesem Namen kommt aus Indien und China ein gelber Farbstoff in den Handel, dessen Abstammung noch nicht mit Sicherheit ermittelt ist. Der färbende Bestandtheil ist eine Verbindung von schwach saurem Charakter: das Euxanthin (Euxanthinsäure), seideglänzende gelbliche in Wasser, Alkohol und Aether in der Wärme leichtlösliche Nadeln. Mit Alkalien vereinigt es sich zu leichtlöslichen gelben Verbindungen, die mit den übrigen Metalloxydsalzen gelbe Lacke geben. Bei der trockenen Destillation liefert es ein krystallinisches Sublimat: Euxanthon. Mit Salpetersäure liefert es mehrere Nitrokörper, worunter die Purrée enthält Euxanthin.

Styphninsäure oder Oxypikrinsäure: $C_6H_3 . (NO_2)_3O_2$.

Diese Säure entsteht ausserdem bei der Behandlung zahlreicher anderer Stoffe, namentlich von Harzen und Farbstoffen, mit Salpetersäure. Sie ist als die Nitroverbindung des Brenzcatechins anzusehen, aus welchem sie allerdings noch nicht direct dargestellt wurde. In ihren Eigenschaften zeigt sie grosse Aehnlichkeit mit der Pikrinsäure (vergl. S. 459). Sie krystallisirt in blassgelben, sechsseitigen Säulen, die beim Erhitzen wie Schiesspulver abbrennen. In Wasser ist sie schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Von der Pikrinsäure unterscheidet sie sich namentlich dadurch, dass sie mit Eisenvitriol und Baryt grün wird, während die Pikrinsäure dadurch eine blutrothe Farbe annimmt. Styphninsäure.

Die Styphninsäure ist zweibasisch, und bildet meist gelbgefärbte, beim Erhitzen verpuffende Salze.

Farbstoffe der Curcuma.

Die Wurzel von *Curcuma longa* und *Curcuma rotunda* giebt an Aether einen harzigen gelbrothen Farbstoff: das Curcumin ab. Durch kaustische Alkalien, durch kohlensaure und phosphorsaure Alkalien, durch einige Alkaloïde und durch Borsäure geht die Farbe des Curcumins in Braunroth über. Auf diese Eigenschaft gründet sich die Anwendung der Curcuma zu Reagenspapieren (Curcumapapier), die man durch Eintauchen ungeleimten Papieres in einen weingeistigen Auszug der Curcuma und Trocknen erhält und zur Constatirung alkalischer Reaction in bekannter Weise anwendet. Zum Färben von Seide und Wolle wird namentlich die *Curcuma rotunda* angewendet; die Farbe ist aber wenig haltbar. Curcuma dient zur Bereitung des Curcumapapiers.

Weitere pflanzliche gelbe Farbstoffe sind:

Farbstoff des Quercitron, aus der Rinde von *Quercus tinctoria*. Sie enthält das Glucosid Quercitrin, vergl. S. 588 als färbenden Bestandtheil. Quercitron.

Der Wau. Die Blüthen von *Reseda luteola* enthalten ein gelbes schönes Pigment, das Luteolin, welches krystallisirbar und ohne Zersetzung sublimirbar ist. In Wasser wenig, leichter in Alkohol und Aether löslich. Wau.

Mangostin. Der gelbe Farbstoff des Mangostabaumes. Die Fruchtschalen enthalten das Mangostin, goldgelbe glänzende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Blättchen.

Gummi-Gutt. Der gelbe Farbstoff des Gummi-Gutts, ein von *Hebradendron Cambogioides* stammendes Harz, als Malerfarbe viel angewendet, ist giftig. In Ammoniak löst es sich mit tiefrother Farbe.

Orlean. Orlean, ein gelber Farbstoff, den man aus dem Fruchtfleische der Samen von *Bixa orellana*, eines südamerikanischen Baumes, erhält. Er kommt in getrockneten Kuchen in den Handel und enthält ein gelbes und ein rothes Pigment.

Der Orlean wird in der Färberei angewendet.

Gelbe Pigmente enthalten ferner:

Weitere gelbe Pigmente. *Rhamnus tinctoria* und *cathartica* (Xanthorhamnin, Chrysorhamnin und Rhamnoxanthin); — *Gentiana lutea* (Gentianin); — *Morinda citrifolia* (Morindin); — *Spartium Scoparium* (Scoparin); — *Radix Pipitzahoa* (Pipitzahoïnsäure); — *Genista tinctoria*, *Serratula tinctoria*, *Datisca cannabina* und andere Pflanzen mehr.

Indigo.

Indigo. Das unter dem Namen Indigo bekannte wichtige Farbmaterial des Handels ist Kunstproduct und ein Gemenge verschiedener Stoffe, die wir zum Theil bereits unter den aromatischen Verbindungen Seite 553 abgehandelt haben.

Man erhält es aus verschiedenen Pflanzen, die das Chromogen des blauen Pigmentes des Indigos enthalten, durch eine eigenthümliche Behandlung dieser Pflanzen, die wir weiter unten näher schildern werden.

Die Pflanzen, aus denen der Indigo gewonnen wird, sind sehr verschiedenartig. Vorzugsweise gehören dazu mehrere Species der Gattung *Indigofera*, der *Waid*: *Isatis tinctoria*, dann *Polygonum tinctorium*, *Galega tinctoria*, *Wrightia tinctoria*.

Bestandtheile des rohen Indigos. Der daraus gewonnene käufliche Indigo enthält ausser seinem wesentlichen Bestandtheile: dem blauen Farbstoff (Indigblau) noch Indigleim, Indigbraun und Indigroth.

Wird der rohe Indigo mit verdünnter Essigsäure behandelt, so löst diese den

Indigleim. Indigleim auf. Der Indigleim hat viele Aehnlichkeit mit dem in Alkohol löslichen Theil des Klebers (s. diesen) und ist jedenfalls eine zu den Albuminaten gehörende Verbindung.

Der mit Essigsäure erschöpfte Indigo, mit Kali behandelt, giebt an dieses

Indigbraun. Indigbraun ab, welches aus der kalischen Lösung durch Säuren als eine braune, amorphe, flockige Masse gefällt wird.

Behandelt man endlich den von Indigleim und Indigbraun befreiten Indigo mit Alkohol, so zieht dieser in der Kochhitze

Indigroth. Indigroth aus, ein rothes Pigment, nach Einigen in den Indigo liefernden Pflanzen bereits fertig gebildet enthalten, welches nach dem Verdunsten des alkoholischen Auszugs, als ein rothbraunes in Aether und Alkohol lösliches Pulver zurückbleibt.

Digitized by Google

Praktische Bemerkungen. Der Indigo ist eines der technisch wichtigsten Färbematerialien und zwar ist er eine sogenannte substantive Farbe, d. h. eine solche, die sich auf organische Gewebe ohne Anwendung eines Beizmittels dauernd fixirt. Praktische Bemerkungen.

Man färbt mit Indigo auf zweierlei Weise: mittelst einer Auflösung des Indigos in Schwefelsäure, die vorher hinreichend mit Wasser verdünnt sein muss (Sächsisch-Blaufärberei), oder mittelst sogenannter Indigküpen, worunter man Flüssigkeiten versteht, die das Chromogen des Indigos gelöst enthalten. Man gewinnt derartige Flüssigkeiten, wenn man Indigo durch Eisenvitriol und Kalk bei Gegenwart von Wasser, auch wohl durch faulenden Harn, Auripigment (dreifach Schwefelarsen), nicht selten unter Zusatz von Waid zu Indigweiss reducirt und dann die zu färbenden Zeuge mit der Lösung desselben tränkt. Bei Zutritt der Luft werden sie dann dauernd blau gefärbt. Indigofärberei.

Chlorophyll. Blattgrün.

Unter dieser Benennung versteht man den verbreitetsten Farbstoff des Pflanzenreichs, den grünen Farbstoff der Blätter und aller grünen Pflanzentheile überhaupt. Im Allgemeinen beobachtet man eine grüne Färbung nur an solchen Theilen der Pflanze, die dem Einflusse des Lichtes ausgesetzt sind. Es findet sich ferner das Chlorophyll immer innerhalb der Zellen, in Gestalt der sogenannten Chlorophyllkörner, welche aber keineswegs aus reinem Farbstoff bestehen, sondern ein Gemenge verschiedener Stoffe darstellen. Ueberhaupt ist die Menge des Farbstoffs auch in den gesättigt grünen Theilen der Pflanzen ausserordentlich gering, so dass es schwer hält, eine nur einigermaassen erhebliche Menge desselben zu gewinnen. Dies ist auch der Grund, warum unsere Kenntnisse über diesen Farbstoff nur sehr unvollständig sind. Aether zieht aus den grünen Pflanzentheilen das Chlorophyll aus, allein gleichzeitig auch noch andere Stoffe. Zur weiteren Reinigung behandelt man den Rückstand der ätherischen Lösung mit Alkohol, worin sich das Chlorophyll mit grüner Farbe löst, während Wachs und andere Stoffe ungelöst bleiben, dampft wieder ab, löst in Salzsäure, fällt aus der salzsauren Lösung den Farbstoff durch Wasser, löst in Kalilauge und fällt durch Essigsäure. Chlorophyll.

So dargestellt ist das Chlorophyll eine dunkelbaue, erdige, in Wasser unlösliche, in Alkohol, Aether, Säuren und Alkalien bei reflectirtem Lichte mit grüner, bei durchfallendem mit blutrother Färbung lösliche Masse, die sich erst über 200° C. erhitzt, zersetzt.

Durch das Sonnenlicht werden seine Lösungen gelb gefärbt, ebenso wird seine salzsaure Lösung durch metallisches Zink verändert, nimmt man jedoch das metallische Zink heraus und dampft die Lösung ab, so färbt sie sich wieder grün. Durch Salpetersäure wird das Chlorophyll ebenfalls entfärbt. Das Chlorophyll ist demnach eine sehr unbeständige Farbe. Seine Zusammensetzung ist noch nicht genau bekannt, doch soll es Eisen enthalten.

Behandelt man es mit concentrirter Salzsäure und Aether, so löst sich in letzterem ein gelber Farbstoff (Phylloxanthin), in der Salzsäure ein blauer (Phyllocyanin). Werden beide Farbstoffe wieder zusammen in Alkohol gelöst, so erhält man wieder eine grüne Lösung. Die herbstlichen Blätter enthalten nur Phylloxanthin.

b. Thierische Farbstoffe.

Von diesen reihen sich unmittelbar an die pflanzlichen Farbstoffe an und werden auch technisch angewendet die folgenden:

Farbstoff der Cochenille.

Coccusröth, Carmin.

Cochenille. Dieser Farbstoff findet sich in der Cochenille: den Weibchen des auf verschiedenen Cactusarten nistenden Insects *Coccus Cacti*, aus der Familie der Aphidien, welches ursprünglich in Mexico auf Cactus gezogen wird und der Malerei und Färberei den ausgezeichneten Scharlach und Carmin liefert.

Das gewöhnliche Coccusroth ist ein Gemenge mehrerer Körper, unter welchen die Carminsäure: $C_{17}H_{18}O_{10}$, hervorzuheben ist. Dieselbe stellt eine purpurfarbene zerreibliche Masse dar, die ein sehr schön rothes Pulver giebt. Sie löst sich in Wasser und Alkohol, dagegen nur wenig in Aether; auch in Salz- und Schwefelsäure ist sie ohne Zersetzung löslich. Durch Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt sie unter Wasseraufnahme in Carminroth: $C_{11}H_{12}O_7$, und einen Zucker:

Carminsäure.

$$\underset{\text{Carminsäure}}{C_{17}H_{18}O_{10}} + 2H_2O = \underset{\text{Carminroth}}{C_{11}H_{12}O_7} + \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{10}O_5}$$

Beim Erhitzen wird sie zersetzt. Gewisse Metalloxydlösungen erzeugen in den Auflösungen der Carminsäure schön purpurrothe Niederschläge, namentlich giebt Alaun auf Zusatz von Ammoniak einen prachtvoll carminrothen Lack.

Salpetersäure erzeugt eine krystallisirbare Nitroverbindung: Nitrococcussäure: $C_8H_{10}(NO_2)_4O_3$.

Carminroth. Carminroth: $C_{11}H_{12}O_7$. Dunkelpurpurrothe glänzende Masse mit grünem Reflex, in Wasser und Alkohol mit schön rother Farbe löslich, in Aether aber unlöslich. Schmilzt man es mit Aetzkali, so erhält man einen in gelben rhombischen Täfelchen krystallisirenden Körper, der in Alkohol löslich, in Wasser und Aether dagegen wenig löslich ist; seine alkalischen Lösungen werden an der Luft zuerst grün, dann violett und prächtig purpurroth. Man hat diesen Körper Coccinin genannt.

Die Carminsäure erhält man, indem man ein wässeriges Cochenilledecoct mit Bleizucker ausfällt und den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt.

Digitized by Google

Die Cochenille dient zum Färben von Seide und Wolle in Scharlach und Ponceauroth, zur Bereitung des Carmins und Carminlacks, feiner Malerfarben und zur Bereitung von Schminke. In Ammoniak gelöst giebt sie eine schön rothe Dinte.

Die rothe Dinte ist eine Auflösung von Carmin in Ammoniak.

Auch als Heilmittel und zwar als harntreibendes, ist sie angewendet. Bei innerlichem Gebrauche scheint die Carminsäure unzersetzt in den Harn überzugehen.

Aehnliche thierische Farbstoffe sind:

Kermes.

Kermes. Die Weibchen von *Coccus Ilicis* und *Coccus Polonicus*, welche in Südeuropa auf gewissen Bäumen gesammelt werden, enthalten einen ähnlichen Farbstoff wie die Cochenille, der auch in gleicher Weise angewendet werden kann. In älterer Zeit hielt man diese Thierchen für pflanzliche Samen und nannte sie *grana Kermes*. Möglicherweise ist der Farbstoff identisch mit dem der Cochenille.

Lack-Lack und Lack-dye.

Lack-Lack und Lack-dye. Es sind dies in den Handel kommende Farbstoffe, die den obigen ähnlich sind und ebenfalls von Coccusarten abstammen. Lack-Lack von *Coccus Lacca*: der Lackschildlaus, die auch den Schellack, ein unten näher zu beschreibendes Harz liefert. Die Abstammung des Lack-dye ist ungewiss. Es wird mit Zinnsalz als Beize in der Scharlachfärberei angewandt.

Fünfte Gruppe.

Aetherische Oele.

Der Begriff der ätherischen Oele ist kein rein chemischer, sondern ein mehr pharmaceutischer und technischer, indem unter der Bezeichnung ätherische Oele chemisch differente organische Verbindungen zusammengefasst werden, deren gemeinsames Band nur gewisse mehr äusserliche und zunächst physikalische Charaktere sind. Diese allgemeinen Charaktere der ätherischen Oele sind folgende:

Allgemeine Charaktere.

Die ätherischen Oele sind theils flüssig, theils fest, die lezteren leicht schmelzbar, alle aber flüchtig, d. h. ohne Zersetzung destillirbar. Ihre Siedepunkte liegen im Allgemeinen ziemlich hoch und weit über jenem des Wassers; demungeachtet aber gehen sie, wenn sie mit Wasser erhitzt werden, mit den Wasserdämpfen über. Auf dieser Eigenschaft beruht eine Methode ihrer Gewinnung. Alle ätherischen Oele besitzen einen durchdringenden lange haftenden Geruch, der mehr oder weniger angenehm ist. Die Gerüche unserer Parfüms und Gewürze und wohl auch der Blumen sind von ihrer Gegenwart abhängig. Sie haben einen

Digitized by Google

brennenden Geschmack, ein bedeutendes Lichtbrechungsvermögen und machen, wenn sie flüssig sind, Papier und Zeuge vorübergehend durchscheinend. Von dieser Eigenschaft, von ihrer häufig öligen Consistenz, sowie von ihrer Flüchtigkeit leitet sich der Name flüchtige Oele ab (zum Unterschied von den fetten Oelen, mit denen sie aber sonst gar nichts gemein haben). Die meisten sind leichter als Wasser, darin gar nicht, oder nur sehr wenig löslich, ertheilen aber selbem ihren Geruch und Geschmack; in Alkohol, Aether, Chloroform und fetten Oelen sind sie leicht löslich; sie sind ferner ein gutes Lösungsmittel für viele pflanzliche Stoffe.

Alle ätherischen Oele sind brennbar und brennen, meist schon ohne Docht, mit leuchtender russender Flamme. Frisch dargestellt, sind viele farblos, werden aber bald gelb, einige sind aber auch schon durch eine bestimmte Farbe ausgezeichnet. An der Luft nehmen sie Sauerstoff auf und verdicken sich dabei, indem sie in Harze übergehen (verharzen), oder sie verwandeln sich durch Oxydation in krystallisirbare Säuren. Viele endlich sind ganz eminente Ozonträger.

Chemische Zusammensetzung.

Ihrer chemischen Zusammensetzung nach unterscheidet man zwischen sauerstofffreien: Kohlenwasserstoffen, zwischen sauerstoffhaltigen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden und zwischen schwefelhaltigen ätherischen Oelen. Viele davon sind ihrer chemischen Constitution nach noch ganz unbekannt, für andere dagegen sind Radicale nachgewiesen. Letztere lassen sich daher in das chemische System einreihen, sie gehören aber verschiedenen Classen chemischer Verbindungen an. So sind einzelne ätherische Oele, deren Radicale bekannt sind, Aldehyde (Bittermandelöl, Zimmtöl, Cuminol), andere Halbaldehyde (Spiräoöl), wieder andere zusammengesetzte Aether (Gaultheriaöl), Hydrüre (Cymol), oder auch wohl Sulfüre oder ähnliche Verbindungen (Knoblauchöl, Senföl). Es ist überdies wahrscheinlich, dass einzelne der sauerstoffhaltigen ätherischen Oele in die Classe der Alkohole gehören. Diejenigen ätherischen Oele, deren Radicale bekannt sind, haben wir bereits bei diesen und im Systeme abgehandelt, wir haben es daher nur mehr mit jenen zu thun, über deren chemische Constitution bestimmte Ansichten nicht gewonnen sind.

Die natürlich vorkommenden ätherischen Oele sind meist Gemenge.

So wie die ätherischen Oele in der Natur vorkommen, sind sie übrigens keine reine chemische Verbindungen, sondern Gemenge solcher und zwar gewöhnlich eines sauerstofffreien und eines sauerstoffhaltigen Oeles. Zuweilen lassen sich diese Gemengtheile durch fractionirte Destillation trennen. Setzt man die ätherischen Oele einer niederen Temperatur aus, so scheidet sich oft ein fester krystallinischer Stoff aus. Man nennt die aus den Oelen durch Abkühlung sich ausscheidenden festen Gemengtheile Stearoptene, die flüssig bleibenden Eläoptene. Zuweilen haben die Stearoptene dieselbe Zusammensetzung wie die Eläoptene, in anderen Fällen aber zeigen sie verschiedene Zusammensetzung. Auch pflegt man wohl alle festen ätherischen Oele überhaupt Stearoptene zu nennen.

Stearoptene und Eläoptene.

Digitized by Google

Vorkommen und Bildung. Eine grosse Anzahl, ja bei Weitem die meisten ätherischen Oele sind Producte des Lebensprocesses der Pflanzen und finden sich in den verschiedensten Familien und Organen derselben. Doch sind gewisse Pflanzenfamilien durch einen besonderen Reichthum an ätherischen Oelen ausgezeichnet, so namentlich die *Labiaten*, *Umbelliferen* und *Cruciferen*, welche Letztere vorzugsweise schwefelhaltige ätherische Oele liefern. Die aromatischen Pflanzen sind gewöhnlich um so reicher an ätherischem Oel, je heisser das Klima und je sonniger der Standort. Im Thierreich finden sich die ätherischen Oele nur sehr spärlich (Ameisenöl, Ambraöl und andere wenige), einzelne aber entstammen sogar, wie das Steinöl, dem Mineralreiche. Vorkommen und Bildung

Eine gewisse Anzahl ätherischer Oele aber findet sich in der Natur überhaupt nicht fertig gebildet, sondern ist gewissermaassen Kunstproduct. Einzelne ätherische Oele, wie das Bittermandelöl und Senföl, entstehen nämlich durch Gährungsprocesse; solche ätherische Oele hat man **Fermentole** genannt, während andere, Producte der trockenen Destillation organischer Körper, oder anderer chemischer Einwirkungen sind. Endlich ist noch hervorzuheben, dass einige in der Natur vorkommende ätherische Oele, wie das Zimmtöl, Spiräaöl, Gaultheriaöl u. a., auch künstlich darstellbar sind. Fermentole.

Gewinnung der ätherischen Oele. Die gewöhnlichste Methode der Gewinnung der ätherischen Oele des Pflanzenreiches besteht darin, die aromatischen Pflanzentheile mit Wasser aus Destillirblasen mit doppeltem Boden (um das Anbrennen zu verhindern) der Destillation zu unterwerfen. Mit den Wasserdämpfen gehen die ätherischen Oele über und werden auf mechanische Weise von dem Wasser getrennt. Das mit übergehende Wasser ist etwas opalisirend und zeigt Geruch und Geschmack des betreffenden ätherischen Oels. Diese Wässer finden unter der verwirrenden Bezeichnung *„Aquae destillatae"*, z. B. *Aq. destill. Valerianae*, in der Pharmacie Anwendung (*Aqua Laurocerasi, Amygdalar. amarar.*). Gewinnung der ätherischen Oele. Aquae destillatae

Einige ätherische Oele werden durch blosses Auspressen der betreffenden Pflanzentheile gewonnen, so z. B. das *Ol. Cortic. Aurantor., Citri* u. a. m.

Aetherische Oele, die mit Harz und anderen Stoffen vermischt vorkommen, gewinnt man wohl auch auf die Weise, dass man die betreffenden Pflanzentheile mit Alkohol oder Aether auszieht und die Auszüge dann destillirt.

Anwendung der ätherischen Oele. Die ätherischen Oele finden in der Pharmacie und Technik eine ausgedehnte Anwendung. Sie dienen als Heilmittel, als Geruchs- und Geschmackscorrigentia um Arzneien zu aromatisiren, namentlich in Form der sogenannten **Oelzucker** oder *Elaeosacchara*. Unter dieser Bezeichnung versteht man in der Pharmacie mit Zucker abgeriebene ätherische Oele. Die ätherischen Oele sind ferner die Hauptbestandtheile unserer **Parfüms**, sie dienen zur Bereitung der **Liqueure**, **Esprits** und anderer aromatischer Getränke. Auch als Lösungsmittel finden einige Anwendung. Wegen des hohen Preises derselben sind sie Verfälschungen sehr ausgesetzt. Die gewöhnlichsten sind die mit fetten Oelen, mit Alkohol und mit anderen billigeren ätherischen Oelen. Elaeosacchara

Bei der ausserordentlich grossen Zahl der ätherischen Oele ist es nicht wohl möglich, sie alle einzeln abzuhandeln, was überdies kaum

Digitized by Google

mehr als eine Wiederholung des bereits im Allgemeinen über die ganze Gruppe Gesagten wäre. Wir bringen sie daher in Hauptabtheilungen und handeln nur die wichtigsten Glieder derselben besonders ab. Diese Hauptabtheilungen sind folgende:

Eintheilung der ätherischen Oele.

I. Sauerstofffreie ätherische Oele.
II. Sauerstoffhaltige ätherische Oele.
III. Schwefelhaltige ätherische Oele.
IV. Aetherische Oele, welche durch trockene Destillation, andere chemische Einwirkungen und Gährungsprocesse erzeugt werden.

I. Sauerstofffreie ätherische Oele.

Die sauerstofffreien ätherischen Oele sind grösstentheils flüssig und haben meist ein geringeres specifisches Gewicht, einen niedrigeren Siedepunkt und ein stärkeres Lichtbrechungsvermögen, wie die sauerstoffhaltigen. In Wasser sind sie im Allgemeinen noch weniger löslich als die sauerstoffhaltigen. An der Luft absorbiren sie meistens Sauerstoff und gehen dadurch in sauerstoffhaltige Oele und Harze über. Durch Behandlung mit Salpetersäure liefern sie theils eigenthümliche Säuren, theils Glieder der homologen Säurereihe: $C_nH_{2n}\Theta_2$, theils Harze. Mit Jod zusammengebracht, liefern sie unter einer Art Verpuffung vielfach Substitutionsproducte.

Von den sauerstoffhaltigen Oelen, mit denen sie gewöhnlich gemengt vorkommen, trennt man sie zuweilen durch fractionirte Destillation, sicherer aber dadurch, dass man das Gemenge über Kali destillirt, wodurch das sauerstoffhaltige Oel in eine Säure übergeht, die von Kali zurückgehalten wird, während das sauerstofffreie Oel unzersetzt überdestillirt.

1. Camphene. Terbene.

Camphene.

Mit diesem Namen bezeichnet man eine Reihe sauerstofffreier ätherischer Oele, deren Zusammensetzung in der Formel: Θ_5H_8 ihren einfachsten Ausdruck findet. Die hierher gehörigen Kohlenwasserstoffe sind entweder isomer oder polymer. Einige davon bilden mit Wasser krystallisirbare Hydrate, mit Chlorwasserstoffsäure theils feste und theils flüssige Verbindungen.

Terpentinöl, *Oleum Terebinthinae*: $\Theta_{10}H_{16}$.

Terpentinöl.

Man gewinnt dieses Oel durch Destillation des Terpentins (s. d. bei den Harzen) mit Wasser und Rectification des mit den Wasserdämpfen übergehenden Oels über Kalk und Chlorcalcium.

Das Terpentinöl ist ein farbloses, durchsichtiges, stark lichtbrechendes Oel von eigenthümlichem, unangenehmem Geruch und brennendem

Digitized by Google

Geschmack. Sein specifisches Gewicht ist 0,864 und sein Siedepunkt liegt bei 160° C. In Wasser löst es sich kaum auf, doch nimmt dieses seinen Geruch an, auch in wässerigem Alkohol ist es nur wenig löslich, leicht dagegen in absolutem Alkohol, in Aether, in fetten Oelen und in concentrirter Essigsäure. Das Terpentinöl ist ferner ein gutes Lösungsmittel für viele theils organische, theils anorganische Stoffe, so namentlich auch für Schwefel und Phosphor. Es ist ferner ein *ausgezeichneter Ozonträger* und enthält, wenn es alt ist, so viel Ozon, dass alle für Letzteres charakteristischen Reactionen damit angestellt werden können. Wenn man es bei Winterkälte längere Zeit unter öfterem Umschütteln der Sonne aussetzt, nimmt es ebenfalls reichlich Ozon auf. Dass Korke, mittelst welchen Flaschen, die Terpentinöl enthalten, verstopft werden, an der Innenseite gebleicht erscheinen, rührt von dem Ozon her. Längere Zeit der Luft ausgesetzt, verharzt es und enthält dann zugleich Ameisensäure.

Das Oel aus verschiedenen Terpentinsorten gewonnen, zeigt eine gewisse Abweichung seiner Eigenschaften. So dreht das französische Terpentinöl (von *Pinus maritima*) die Polarisationsebene des Lichtes nach links, während das englische (von *Pinus Australis*) dextrogyr ist.

Hydrate des Terpentinöls.

Das Terpentinöl verbindet sich mit Wasser in verschiedenen Verhältnissen zu den sogenannten Terpentinölhydraten.

Die wichtigeren sind:

Terpin.

Terpin, Terpentincamphor: $Є_{10}H_{16}, 3H_2\Theta = Є_{10}H_{20}\Theta_2, H_2\Theta$, bildet sich bei längerer Einwirkung von Wasser auf Terpentinöl, reichlicher und sicherer aber, wenn man 8 Thle. Terpentinöl, 2 Thle. Salpetersäure und 1 Thl. Alkohol mischt und in flachen Gefässen an der Luft stehen lässt. Das Terpin stellt grosse, farblose, rhombische Krystalle dar, die in kochendem Wasser, Alkohol, Aether und fetten Oelen löslich sind. Die Krystalle enthalten noch 1 Mol. Krystallwasser, welches sie schon unter 100° C., indem sie schmelzen, verlieren. Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure liefern krystallisirbare Verbindungen von der allgemeinen Formel: $Є_{10}H_{18}Cl_2$. Essigsäure liefert unter günstigen Bedingungen *einfach essigsauren Terpinäther*: $Є_{10}H_{18}\Theta, Є_2H_4\Theta_2$.

Flüssiges Terpentinöl-hydrat.

Flüssiges Terpentinölhydrat: $Є_{10}H_{16}, H_2\Theta = Є_{10}H_{18}\Theta$. Bildet sich unter nicht näher präcisirten Verhältnissen auf ähnlichem Wege wie das Terpin, als ölige die Polarisationsebene nach links ableitende Flüssigkeit.

Salzsaures Terpentinöl.

Leitet man in Terpentinöl salzsaures Gas, so wird eine bedeutende Menge davon absorbirt. Es scheiden sich Krystalle ab, die aus Alkohol umkrystallisirt, farblose glänzende Nadeln von der Formel: $Є_{10}H_{16}, HCl$ bilden und *salzsaures Terpentinöl*, oder auch wohl *künstlicher Camphor* genannt wurden. Die Krystalle sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und liefern, mit Kalk der Destillation un-

Digitized by Google

terworfen, ein Oel, welches fast in allen Eigenschaften und in der Zusammensetzung mit dem Terpentinöl vollständig übereinstimmt, aber auf polarisirtes Licht ohne Einwirkung ist, während das Terpentinöl den polarisirten Lichtstrahl (je nach seiner Abstammung, bald nach rechts und bald nach links) ablenkt. Man hat dieses Oel Camphilen genannt. Das bei dem Einleiten des Chlorwasserstoffgases in Terpentinöl flüssig Bleibende enthält eine mit dem salzsauren Terpentinöl isomere flüssige Verbindung, welche mit Kalk destillirt, ebenfalls ein dem Terpentinöl isomeres Oel, das Terebilen, liefert.

Camphilen.

Terebilen.

Wenn Salzsäuregas endlich in eine alkoholische Lösung von Terpentinöl geleitet wird, so bildet sich eine Verbindung von der Formel: $\Theta_{10}H_{16}, 2\,HCl$.

Aus zahlreichen Thatsachen ergiebt sich, dass der im Terpentinöl enthaltene Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, schon in den verschiedenen Sorten des Oeles verschieden, bei chemischen Einwirkungen durch moleculare Umlagerung in isomere, oder vielleicht polymere Camphene übergeht, die zum Theil durch chemische, namentlich aber durch physikalisch-optische Eigenschaften sich unterscheiden. Sie sind unter den Namem Tereca mphen, Austracamphen, Tereben, Colophen, Polytereben, Terebilen, Camphilen beschrieben.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Terpentinöl erhält man, je nach der Modalität der Einwirkung und je nach der Stärke der Säure verschiedene Producte, nämlich:

Terebinsäure.

Terebinsäure: $\Theta_7H_{10}\Theta_4$, in Alkohol und Aether lösliche, mit Basen krystallisirbare Salze gebende Säure. Nebenbei entstehen Oxalsäure und Buttersäure, Propionsäure und Essigsäure. Beim Erhitzen liefert die Terebinsäure die der Buttersäure sehr ähnliche, bei 210°C. siedende Pyroterebinsäure: $\Theta_6H_{10}\Theta_2$. (Vergl. S. 267.)

Terebentilsäure.

Terebentilsäure: $\Theta_8H_{10}\Theta_2$, talgartige Masse von schwachem Bocksgeruch, bei 90°C. schmelzend und bei 250°C. destillirend; die Säure stellt sich in ihren Eigenschaften zwischen die Caprylsäure und die Toluylsäure, sie bildet zum Theil krystallisirbare Salze.

Weitere, durch Salpetersäure aus dem Terpentinöl entstehende Säuren sind: Terephtalsäure (vgl. S. 540), Insolinsäure (vergl. S. 541) und Camphresinsäure.

Camphresinsäure.

Camphresinsäure: $\Theta_{10}H_{14}\Theta_7$, ist eine dem venetianischen Terpentin gleichende fadenziehende Masse, die allmählich fest, weiss und körnig wird. Sie reagirt und schmeckt stark sauer und ist in Wasser, Weingeist und Aether in jeder Menge löslich. Bis auf 100°C. erhitzt, zersetzt sie sich unter Bildung von Pyro- und Metacamphresinsäure, Camphorsäureanhydrid, Aceton, Essigsäure, Kohlensäure und Wasser.

Ihre Salze krystallisiren nicht. Sie enthalten 3 At. Metall. Die Camphresinsäure ist ein sehr allgemeines Product der Behandlung ätherischer Oele und Harze mit Salpetersäure.

Wird Terpentinöl in rauchende Salpetersäure, oder ein Gemisch von Salpeter-Schwefelsäure gegossen, so findet augenblickliche Entzündung statt.

Durch die geregelte Einwirkung von Chlor auf Terpentinöl entstehen chlorhaltige Substitutionsproducte, die zähe, campherartig riechende Flüssigkeiten darstellen.

Unterchlorige Säure addirt sich zu Terpentinöl und giebt die Verbindung: $C_{10}H_{18}Cl_2O_2$, welche als Dichlorhydrin des vieratomigen Terpenalkohols: $C_{10}H_{20}O_4$, angesehen werden kann.

Es ist eine durchsichtige, terpentinähnliche, nichtflüchtige, in Wasser unlösliche, in Aether und Alkohol lösliche Masse.

Durch Schwefelsäure erleidet das Terpentinöl mehrere isomere Umwandlungen. Unter Anderem entsteht dabei das Colophen, welches auch bei der Destillation des Colophoniums erhalten wird.

Das Terpentinöl wird als Heilmittel innerlich und in der Form seiner Dämpfe inhalirt angewendet. Innerlich wirkt es als Reizmittel besonders auf das Harnsystem und ertheilt dem Harn einen veilchenartigen Geruch. Ausgedehnter sind seine Anwendungen in der Technik. Es dient zur Bereitung der Harzfirnisse, als Verdünnungsmittel für Oelfarben und für andere Zwecke mehr. Ueber Kalk rectificirt und mit Weingeist vermischt, stellt es das sogenannte Camphin oder Camphen dar, welches in Lampen gebrannt wird. Anwendungen des Terpentinöls. Camphin.

Zu den Camphenen gehören ausserdem noch folgende ätherische Oele:

Citronenöl, *Ol. Cort. Citri*. Durch Auspressen der Citronenschalen gewonnen, von dem lieblichen Geruch der Citronen. Citronenöl.

Bergamottöl, *Ol. Bergamottae*. Durch Auspressen der Schalen der Bergamottcitrone (*Citrus media bergamotta*) gewonnen. Von lieblichem Geruch. Findet in der Parfümerie und Pharmacie vielfache Anwendung. Bergamottöl.

Pomeranzenöl, *Ol. Cort. Aurantiorum*. Durch Auspressen der Orangenschalen dargestellt. Findet in der Pharmacie u. s. w. Anwendung. Pomeranzenöl.

Wachholderöl, *Ol. Juniperi*. Durch Destillation der grünen Beeren mit Salzwasser erhalten. Wachholderöl.

Templinöl, *Ol. templinum*. Aus den Zapfen der Weisstanne durch Destillation mit Wasser gewonnen und dem Terpentinöl sehr ähnlich. Templinöl.

Damit sehr nahe verwandt, wo nicht identisch ist das aus der Krummföhre (*Pinus Pumilio*) gewonnene ätherische Oel, so wie das aus *Pinus Abies* gewonnene.

Campheröl, *Ol. Camphorae*. Der flüssige Theil des aus *Dryobalanops Camphora* ausfliessenden zähen Saftes. Campheröl.

Copaivaöl, *Ol. Copaivae*. Durch Destillation des Copaivabalsams mit Wasser dargestellt. Copaivaöl.

Galbanumöl, *Ol. Galbani*. Durch Destillation des Galbanums, eines Schleimharzes (s. unten), mit Wasser gewonnen. Galbanumöl.

Camphene sind ferner neben sauerstoffhaltigen Verbindungen enthalten in den ätherischen Oelen des Kümmels, der Petersilie, Fenchelsamen, Cubeben, Meisterwurzel, Baldrianwurzel, Gewürznelken, des schwarzen Pfeffers, Hopfens u. a. m.

Digitized by Google

2. Weitere sauerstofffreie ätherische Oele.

Rosenöl. Rosenöl, *Oleum Rosarum*. Wird im Orient aus mehreren stark riechenden Rosen durch Destillation mit Wasser gewonnen. Es enthält einen sauerstofffreien Bestandtheil: das Rosenölstearopten, der sich in der Kälte und beim Vermischen mit Weingeist in Krystallen ausscheidet, bei 35° C. schmilzt und bei 300° C. siedet, von der Formel C_8H_{16}, und einen sauerstoffhaltigen, in der Kälte flüssigbleibenden (Eläopten), von dem der Geruch des Rosenöls herrührt.

Steinöl. Steinöl, *Oleum Petrae*, *Petroleum*. Diese Oele sind Beispiele im Mineralreiche vorkommender ätherischer Oele. Sie quellen nämlich an mehreren Orten, am Caspischen Meere bei Baku, in China, Italien, am Tegernsee in Baiern gleichzeitig mit warmem oder kaltem Wasser aus der Erde hervor und werden gegenwärtig in grossartigem Maassstabe aus Bohrlöchern in Pennsylvanien und Canada (auch in Galizien) gewonnen. Sie sind ein Product der trockenen Destillation analoger, allmählicher Zersetzungen untergegangener pflanzlicher Organismen, wofür zunächst der Umstand spricht, dass sich da, wo sie der Erde entquellen, gewöhnlich Steinkohlenlager nachweisen lassen, oder bituminöse Schiefer vorfinden.
Bergnaphta. Die reinste Sorte des Steinöls ist die persische (Bergnaphta). Es ist dünnflüssig, von eigenthümlichem Geruch, leichter als Wasser, darin unlöslich und ein Gemenge zahlreicher, durch ihre Siedepunkte sich unterscheidender Stoffe, worunter Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n}. Das durch Rectification über Chlorcalcium von Wasser befreite Steinöl wendet man in den Laboratorien zum Aufbewahren des Kaliums, Natriums, Lithiums und ähnlicher Metalle an. Bei der Destillation des amerikanischen
Petroleum. Petroleums, steigt der Siedepunkt allmählich bis über 300° C. Es enthält in seinen flüchtigeren Parthien Hydrüre der Alkoholradicale C_nH_{2n+1} und Verbindungen der aromatischen Reihe angehörig. Das von den flüchtigeren Producten durch Rectification befreite Petroleum wird gegenwärtig in ausgedehnter Weise zum Brennen in Lampen benutzt. Durch Destillation mancher Steinkohlensorten und bituminöser Schiefer kann man ähnliche Oele gewinnen.

II. Sauerstoffhaltige ätherische Oele.

Die sauerstoffhaltigen ätherischen Oele unterscheiden sich im Allgemeinen von den sauerstofffreien durch ein höheres specifisches Gewicht, durch einen höheren Siedepunkt und, wenn sie flüssig sind, durch ein schwächeres Lichtbrechungsvermögen. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur theils flüssig, theils fest. Die festen werden auch wohl Campherarten genannt. Aus den flüssigen scheidet sich aber in der Kälte meist

Digitized by Google

auch ein Stearopten ab. In Wasser und verdünntem Weingeist sind die sauerstoffhaltigen Oele etwas löslicher als die sauerstofffreien. Durch Einwirkung schmelzender Alkalien werden sie häufig unter Aufnahme von Sauerstoff und Entwickelung von Wasserstoff in Säuren verwandelt.

1. Bei gewöhnlicher Temperatur flüssige sauerstoffhaltige ätherische Oele.

Dieselben sind, so wie sie gewonnen werden, meist Gemenge eines sauerstofffreien und eines sauerstoffhaltigen Oeles; bei der Destillation über Kali geht Ersteres gewöhnlich unverändert über, während Letzteres dadurch in eine Säure verwandelt, oder sonst verändert wird. Wir zählen diejenigen hierher gehörigen Oele auf, die in der Pharmacie, oder in der Technik Anwendung finden.

Zimmtöl, *Ol. Cinnamomi aeth.* Durch Destillation der Rinde von *Laurus Cinnamomum* und *Laurus Cassia* mit Wasser gewonnen. Hellgelb, von starkem Zimmtgeruch, schwerer als Wasser. Ausgezeichneter Ozonträger. Sein Hauptbestandtheil ist der Aldehyd der Zimmtsäure. (Vergl. S. 516.) Ausserdem enthält es einen Kohlenwasserstoff. Aus dem Cassiaöl scheidet sich zuweilen eine krystallinische Substanz ab. Zimmtöl.

Anisöl, *Ol. Anisi.* Durch Destillation der Anissamen mit Wasser gewonnen. In niederer Temperatur scheidet sich daraus das Anisstearopten: $C_{10}H_{12}O$, aus, perlmutterglänzende, bei 18° C. schmelzende Blättchen, die bei 220° C. sieden. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure geht es in anisylige und Anisylsäure über. (Vergl. S. 528 und 530.) Anisöl.

Fenchelöl, *Ol. Foeniculi* und Esdragonöl, *Ol. Artemisiae Dracunculi*, durch Destillation des Fenchelsamens und der Blätter des Esdragons mit Wasser gewonnen, verhalten sich dem Anisöl analog und enthalten dasselbe Stearopten wie Letzteres. Fenchelöl, Esdragonöl.

Römisch-Kümmelöl, *Ol. Cumini Cymini.* Durch Destillation des Römisch-Kümmelsamens mit Wasser dargestellt. Seine Bestandtheile sind Cymol (vgl. S. 479), und Cuminol, der Aldehyd der Cuminsäure (S. 512). Römisch-Kümmelöl.

Römisch-Kamillenöl, *Ol. Anthemidis nobilis.* Aus den römischen Kamillen dargestellt. Dieses Oel besteht aus einem Gemenge eines sauerstoffhaltigen und eines sauerstofffreien ätherischen Oeles. Wird es mit Kalihydrat erhitzt, so verwandelt sich das sauerstoffhaltige Oel in Angelikasäure (vgl. S. 266), während der Kohlenwasserstoff: $C_{10}H_{16}$, unverändert überdestillirt. Römisch-Kamillenöl.

Mit weingeistiger Kalilösung destillirt, liefert der sauerstoffhaltige Bestandtheil des Römisch-Kamillenöls Angelikasäure und Angelika-

Digitized by Google

alkohol. Das Oel ist daher wahrscheinlich eine zusammengesetzte Aetherart.

Nelkenöl.

Nelkenöl, *Ol. Caryophyllorum.* Dieses Oel ist in den Gewürznelken, den unentwickelten Blüthen von *Caryophyllus aromaticus* enthalten und wird daraus durch Destillation mit Wasser gewonnen. Das Oel ist ein Gemenge eines Camphens und eines sauerstoffhaltigen Oeles von schwach sauren Eigenschaften: $\Theta_{10}H_{12}\Theta_2$, welches daher auch Nelkensäure (Eugensäure) genannt wird. Die Nelkensäure ist ein farbloses, stark nach Gewürznelken riechendes Oel von 1,079 specif. Gewicht, welches bei 243° C. siedet und zum Theil krystallisirbare Salze liefert. Man trennt sie von dem Camphen durch Destillation des Nelkenöls über Kali und Zersetzung des rückständigen Kalisalzes durch eine Mineralsäure. Die Nelkensäure ist auch in den Früchten von *Myrtus Pimenta* und in der Rinde von *Canella alba* enthalten. Leitet man in Eugensäure, während sich Natrium darin auflöst, Kohlensäure, so bildet sich Eugetinsäure: $\Theta_{11}H_{12}\Theta_4$, nach der Formelgleichung:

Nelkensäure.

Eugetinsäure.

$$\Theta_{10}H_{12}\Theta_2 + \Theta\Theta_2 = \Theta_{11}H_{12}\Theta_4$$

Die Eugetinsäure krystallisirt in farblosen dünnen Prismen, schmilzt bei 124° C. und hat im Uebrigen viele Aehnlichkeit mit der Salicylsäure. Eisenchlorid färbt ihre Lösungen prächtig blau. Vgl. S. 544.

Thymianöl enthält das dem Phenol homologe Thymol.

Thymianöl, *Ol. Thymi vulgar.* Das Thymianöl scheidet in der Kälte ein Stearopten von der Formel: $\Theta_{10}H_{14}\Theta$ ab, Thymol, welches wir bereits S. 480 kennen gelernt haben. Neben dem Thymol ist im Thymianöl ein Kohlenwasserstoff von der Formel der Camphene, das Thymen, enthalten. Das Stearopten des Monardaöls scheint mit dem Thymol identisch zu sein.

Thymen.

Pfeffermünzöl.

Pfeffermünzöl, *Ol. Menthae piperit.* Dieses Oel scheidet in der Kälte ein Stearopten ab, den sogenannten Menthencamphor (s. w. unten).

Rautenöl.

Rautenöl, *Ol. Rutae.* Dieses Oel enthält Caprinyl-Methylür (vergl. S. 243).

Spiräaöl.

Spiräaöl, *Oleum Spiraeae.* Durch Destillation der Blüthen der *Spiraea ulmaria* gewonnen, ist es ein Gemenge von salicyliger Säure (vergl. S. 522) und einem indifferenten Oel.

Gaultheriaöl.

Gaultheriaöl oder Wintergreenöl, *Oleum Gaultheriae.* Der Hauptbestandtheil dieses aus *Gaultheria procumbens* gewonnenen wohlriechenden Oeles ist Salicylsäuremethyläther (vergl. S. 521). Ausserdem enthält es einen Kohlenwasserstoff von der Formel der Camphene, das Gaultherilen: $\Theta_{10}H_{16}$.

Noch wenig studirt sind die nachstehenden sauerstoffhaltigen Oele:

Kümmelöl.

Kümmelöl, *Oleum Carvi.* Aus den Samen von *Carvum Carvi.* Enthält neben einem sauerstofffreien Oele ein sauerstoffhaltiges: das Car-

Digitized by Google

vol, $C_{10}H_{14}O$, dem Thymol isomer. — Kamillenöl, *Oleum Chamomillae.* Aus den Blumen von *Matricaria Chamomilla* dargestelltes Oel von blauer Farbe. Wird bei 0° C. dickflüssig. — Pomeranzenblüthöl, *Oleum Flor. Aurantiorum.* Aus den Blüthen von *Citrus Aurantium.* — Sadebaumöl, *Oleum Sabinae.* Aus den Sadebaumspitzen (*Juniperus Sabina*). — Majoranöl, *Ol. Majorane.* Aus *Origanum Majorana.* — Lavendelöl, *Ol. Lavandulae.* Aus den Blüthen von *Lavandula angustifolia.* — Rosmarinöl, *Ol. Rosmarini.* Aus dem Kraut von *Rosmarinus officinalis.* — Salbeiöl, *Ol. Salviae.* Aus dem Kraut von *Salvia officinalis.* Krausemünzöl, *Ol. Menthae crispae.* Aus dem Kraut von *Mentha crispa.* — Kalmusöl, *Ol. Calami.* Aus der Wurzel von *Acorus Calamus.* — Kajeputöl, *Ol. Cajeputi.* Aus den Blättern verschiedener Melaleucaarten. — Wermuthöl, *Ol. Absinthii.* Aus dem Kraut von *Artemisia Absinthium.* — Wurmsamenöl, *Ol. Cynae.* Aus dem Wurmsamen, *Semen Cynae*, den verkümmerten Blüthen von *Artemisia santonica.* — Sassafrasöl, *Ol. Sassafras.* Aus der Wurzel von *Laurus Sassafras.* — Cascarillaöl, *Ol. Cascarillae.* Aus der Rinde von *Croton Eleuteria.* — Macisöl, *Ol. Macidis.* Aus den Muskatblüthen, dem Samenmantel von *Myristica moschata.* — Asarumöl, *Ol. Asari.* Aus der Wurzel von *Asarum europaeum.* Enthält ein flüssig bleibendes Oel und ein Stearopten, das Asaron. Baldrianöl, *Ol. Valerianae.* Aus der Wurzel von *Valeriana officinalis* und noch viele andere, deren Namen aufzuzählen, da sie keine praktische Anwendung finden, überflüssig erscheint.

Kamillenöl. Pomeranzenblüthöl. Sadebaumöl. Majoranöl. Lavendelöl. Rosmarinöl. Salbeiöl. Krausemünzöl. Kalmusöl. Kajeputöl. Wermuthöl. Wurmsamenöl. Sassafrasöl. Cascarillaöl. Macisöl. Asarumöl. Baldrianöl.

2. Camphorarten.

Gewöhnlicher Camphor, Laurineencamphor, Japancamphor: $C_{10}H_{16}O$.

Gewöhnlicher Camphor.

Dieses bei gewöhnlicher Temperatur feste ätherische Oel, oder Stearopten ist in allen Theilen von *Laurus Camphora*, einem in China und Japan wachsenden Baume, namentlich reichlich aber in dessen Holze enthalten und wird dort daraus durch Destillation mit Wasser gewonnen. In Europa wird es durch abermalige Sublimation gereinigt.

Der Camphor bildet farblose, durchscheinende, zähe Massen von durchdringendem und lange haftendem Geruch und brennendem Geschmack, doch kann er auch in wohlausgebildeten Krystallen gewonnen werden. Er ist leichter als Wasser, wenig löslich darin, geräth, auf Wasser geworfen, in rotirende Bewegung und löst sich leicht in Alkohol, Aether und fetten Oelen. Auch in concentrirter Essigsäure löst er sich auf. Der Camphor schmilzt erst bei 175° C. und siedet bei 205° C.; er verdunstet aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur. Sein specifisches Gewicht

Digitized by Google

wurde = 0,985 gefunden. Bei der Sublimation ebensowohl, wie beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösungen scheidet er sich in wohlausgebildeten, stark lichtbrechenden, glänzenden Krystallen aus. Wegen seiner Zähigkeit lässt sich der Camphor nur schwierig pulvern, leichter gelingt dies, wenn er mit etwas Alkohol abgerieben wird. Von pharmaceutischem Interesse ist es, dass die Löslichkeit des Quecksilbersublimats in Alkohol durch einen Zusatz von Camphor erhöht wird. Der Camphor ist sehr brennbar.

Eine alkoholische Auflösung des Camphors lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab.

Umsetzungsproducte des Camphors.

Behandelt man in Toluol oder Steinöl gelösten Camphor mit Natrium bei 90°, so erhält man Natriumcamphor: $C_{10}H_{15}NaO$ und Natriumborneol: $C_{10}H_{17}NaO$, nach der Gleichung:

$$2(C_{10}H_{16}O) + 2Na = C_{10}H_{15}NaO + C_{10}H_{17}NaO.$$

Bei länger fortgesetzter Einwirkung des Natriums bildet sich Campholsäure: $C_{10}H_{18}O_2$. Natriumcamphor mit Jodäthyl und Jodamyl behandelt, giebt Aethylcamphor: $C_{10}H_{15}(C_2H_5)O$ und $C_{10}H_{15}(C_5H_{11})O$, d. h. Amylcamphor.

Aethyl- und Amylcamphor.

Aethylcamphor ist eine bei 226° siedende, schwach camphorähnlich riechende und bei — 20° noch nicht erstarrende Flüssigkeit, die ein starkes Rotationsvermögen besitzt.

Amylcamphor ist ebenfalls flüssig und siedet bei 277,5°.

Bei der Behandlung des rohen Natriumcamphors mit Jodmethyl bildet sich auch Borneol-Methyläther: $C_{10}H_{17}(CH_3)O$, während Essigsäureanhydrid Essigsäure-Borneoläther liefert.

Brom liefert Bromcamphor: $C_{10}H_{15}BrO$ und Dibromcamphor: $C_{10}H_{14}Br_2O$. Unterchlorige Säure liefert Chlorcamphor nach der Gleichung: $C_{10}H_{16}O + ClHO = C_{10}H_{15}ClO + H_2O$.

Behandelt man Chlorcamphor mit alkoholischer Kalilauge, so verwandelt er sich in Oxycamphor: $C_{10}H_{16}O_2$, nach der Gleichung: $C_{10}H_{15}ClO + KHO = C_{10}H_{16}O_2 + KCl$.

Oxycamphor.

Der mit Camphinsäure isomere Oxycamphor stellt in Alkohol lösliche kleine weisse Krystallnadeln dar, die bei 137° schmelzen, in höherer Temperatur unzersetzt sublimiren und sich schon beim Kochen mit Wasser partiell verflüchtigen. Er besitzt einen camphorähnlichen Geruch.

Erhitzt man den Camphor mit alkoholischer Kalilösung, so geht er in Borneocamphor (Borneol) über.

Erhitzt man ihn in zugeschmolzenen Röhren mit Kalihydrat, so verwandelt er sich unter Aufnahme von Wasser in eine einbasische krystallisirbare Säure, die

Campholsäure.

Campholsäure: $C_{10}H_{18}O_2$. Dieselbe stellt weisse, in Alkohol und Aether lösliche Krystalle dar, welche bei 80° C. schmelzen und bei 250° C. sublimiren. Mit Phosphorsäureanhydrid destillirt liefert sie Campholen: C_9H_{16}.

Digitized by Google

Erhitzt man den Camphor mit schmelzendem Chlorzink, so liefert er Toluol, Xylol, Pseudocumol, Cymol und Laurol: $C_{11}H_{16}$. Mit Phosphorchlorid, oder Phosphorsäureanhydrid behandelt, giebt er ebenfalls Cymol.

Behandelt man ihn mit Salpetersäure, so verwandelt er sich in Camphorsäure; bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure liefert er ausserdem Camphresinsäure (vgl. S. 618).

Leitet man in seine Auflösung in Phosphorchlorür Chlorgas, so erhält man ein chlorhaltiges Substitutionsproduct: $C_{10}H_{10}Cl_6O$.

Man kann den Camphor auch künstlich darstellen. Künstliche Darstellung des Camphors.

Behandelt man nämlich Borneocamphor: $C_{10}H_{18}O$, mit Salpetersäure, so geht er unter Verlust von 2 H in gewöhnlichen Camphor über:

$$\underset{\text{Borneocamphor}}{C_{10}H_{18}O} + O = \underset{\text{Camphor}}{C_{10}H_{16}O} + H_2O$$

Diese Zersetzung ist dem Uebergange der Alkohole in Aldehyde durch Oxydationsmittel analog.

Optisch differente Modificationen des Camphors. Das ätherische Oel der *Matricaria Parthenium* liefert bei der Destillation zwischen 200° bis 220° C. dem Camphor sehr ähnliche Krystalle, deren Lösung aber den polarisirten Lichtstrahl nach links ablenkt. Optisch differente Modificationen des Camphors.

Auch im Rosmarin, Lavendel und anderen Labiaten, hat man Camphor gefunden, der aber optisch unwirksam ist. Gewisse ätherische Oele, wie *Oleum Salviae, Valerianae* und andere liefern bei der Behandlung mit Salpetersäure ebenfalls Camphor.

Der Camphor ist ein vielfach angewandtes Heilmittel und Bestandtheil mehrerer pharmaceutischer Präparate, wie des *Spiritus camphoratus*, *Oleum camphoratum*, *Acetum camphoratum*. Auch zur Abhaltung von Motten, Milben u. dergl. aus Pelzwerk und Kleidern findet er Anwendung. Anwendung des Camphors.

Camphorsäure: $C_{10}H_{16}O_4$. Farblose, durchsichtige, kleine rhombische Säulen, ohne Geruch und von schwach saurem Geschmack, bei 62,5° C. schmelzend, in höherer Temperatur in Wasser und Camphorsäureanhydrid zerfallend. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem und in Alkohol und Aether. Camphorsäure.

Die Camphorsäure ist eine zweibasische Säure und bildet mit 2 At. Metall neutrale, mit 1 At. Metall saure Salze. Die neutralen Salze der Alkalimetalle sind leicht löslich. Die meisten Salze sind krystallisirbar.

Die Camphorsäure dreht in alkoholischer Lösung die Polarisationsebene nach rechts.

Man erhält die Camphorsäure durch Behandlung von Laurineencampher mit concentrirter Salpetersäure in der Wärme.

Linkscamphorsäure. Bei der Oxydation des linksdrehenden Matricariacamphors mit Salpetersäure erhält man eine Camphorsäure,

Digitized by Google

welche die Polarisationsebene ebenso stark nach links ablenkt, wie die gewöhnliche Camphorsäure nach rechts. In ihren sonstigen Eigenschaften kommt sie mit letzterer überein. Verdunstet man gleiche Gewichtsmengen rechts- und linksdrehender Camphorsäure, so erhält man die optisch inactive Paracamphorsäure. Dieselbe ist schwieriger löslich wie die beiden anderen, schwieriger in Krystallen zu erhalten und ohne Wirkung auf das polarisirte Licht. Auch durch Oxydation des optisch unwirksamen Lavendelcamphors mit Salpetersäure erhält man optisch unwirksame Paracamphorsäure.

Von sonstigen Derivaten der Camphorsäure sind dargestellt:

Die Methyl- und Aethylcamphorsäure, der Camphorsäureäthyläther, das Camphorsäureanhydrid, das Amid, das Imid, die Aminsäure, endlich das Phenylimid und die Phenylaminsäure. Sie sind übrigens nur sehr unvollkommen studirt und bieten kein weiteres Interesse dar.

Borneocamphor, Borneol, Camphylalkohol, Camphol: $ϴ_{10}H_{18}Θ$.

Borneocamphor.

Diese Camphorart wird aus *Dryobalanops Camphora*, einem Baume Sumatras und Borneos gewonnen, in dessen Stammholze sie sich in Krystallen abgelagert findet. Sie lässt sich aber auch aus gewöhnlichem Camphor (s. oben), sowie aus Camphor- und Baldrianöl künstlich darstellen. In *Dryobalanops Camphora* ist der Borneocamphor von Camphoröl begleitet, welches in jungen Bäumen in grosser Menge enthalten zu sein scheint.

In seinem Ausseren ist der Borneocamphor dem gewöhnlichen sehr ähnlich; wie dieser kommt er in farblosen, durchscheinenden, krystallinischen Massen in den Handel, die einen camphorartigen, durchdringenden, nur etwas pfefferartigen Geruch besitzen. Der Borneocamphor ist spröder als der gewöhnliche, schmilzt bei 198° und siedet bei 212° C. In Alkohol und Aether ist er leicht löslich und lenkt in seinen Lösungen den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab.

Durch Behandlung mit Salpetersäure geht er in gewöhnlichen Camphor über:

$$\underset{\text{Borneol}}{ϴ_{10}H_{18}Θ} + Θ = \underset{\text{Camphor}}{ϴ_{10}H_{16}Θ} + H_2Θ$$

Mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, liefert er Borneen: $ϴ_{10}H_{16}$.

Lange andauerndes Kochen mit Salpetersäure verwandelt ihn in Camphorsäure und Camphresinsäure.

Man hat Verbindungen des Borneocamphors mit Säuren: Salzsäure, Benzoësäure, Stearinsäure u. s. w. dargestellt, die den Charakter zusammengesetzter Aether zeigen und sich unter Elimination der Elemente des Wassers bilden. Man erhält diese Verbindungen durch Erhitzen von Borneol mit den betreffenden Säuren auf 100° bis 200° C. in zugeschmolzenen Glasröhren. Ihre Bildung erfolgt durch Vereinigung eines Molecüls Borneol mit einem Molecül Säure unter Elimination von 1 Mol.

Digitized by Google

Wasser: $C_{10}H_{18}O$ + Säure — H_2O, oder durch directe Addition des Säurehydrats zum Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$.

Aether des Borneols.

Die **Aether des Borneols** sind vollkommen neutral, farblos, leichter schmelzbar als das Borneol, zum Theil flüssig, zum Theil krystallisirbar, leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch Alkalien werden sie unter Regeneration der Säure und des Borneols zersetzt.

Die bis nun dargestellten Aether des Borneols sind:

$\left.\begin{matrix} C_{10}H_{17}{}' \\ C_{18}H_{35}O' \end{matrix}\right\} O$	$\left.\begin{matrix} C_{10}H_{17}{}' \\ C_7H_5O' \end{matrix}\right\} O$	$\left.\begin{matrix} C_{10}H_{17}{}' \\ Cl \end{matrix}\right\}$
Stearinsäure-Borneoläther	Benzoësäure-Borneoläther	Salzsäure-Borneoläther

Der Borneocamphor kann auch künstlich dargestellt werden und zwar durch Behandlung von gewöhnlichem Camphor mit alkoholischer Kalilösung, sohin in ganz analoger Weise, wie man aus Benzoylhydrür Benzalkohol gewinnt (vergl. Seite 483). Nebenbei soll sich eine Säure: **Camphinsäure**, bilden, deren Existenz aber zweifelhaft ist. Auch bei der Behandlung des gewöhnlichen in Toluol gelösten Camphors mit Natrium wird Borneol gebildet. Vergl. S. 623.

Der künstlich dargestellte Borneocamphor unterscheidet sich von dem natürlichen durch ein im Verhältniss von 4 : 3 stärkeres Rotationsvermögen. (Natürlicher (a) = + 33°,4), künstlicher (a) = + 44°,9.)

Das ganze Verhalten des Borneols erinnert an das eines einatomigen Alkohols. Es geht unter Verlust von 2 H in Camphor über, welcher demnach gewissermaassen als sein Aldehyd erscheint, letzterer lässt sich in Borneol wieder zurückverwandeln durch eine Reaction, durch welche wir im Allgemeinen Aldehyde in Alkohole überführen und es liefert endlich mit Säuren zusammengesetzte Aether. Andererseits aber fehlt die dem Alkohol zugehörige Säure und dem gewöhnlichen Camphor gehen alle sonstigen Eigenschaften der Aldehyde ab.

Bernsteincamphor und Krappfuselölcamphor.

Dem Borneocamphor isomer und auch im Verhalten mit ihm übereinstimmend sind: der **Bernsteincamphor**, durch Destillation des Bernsteins mit Kalilauge erhalten und der **Krappfuselölcamphor**, aus den bei der Destillation des Krappfuselöls zuletzt übergehenden Antheilen. In optischer Hinsicht unterscheiden sich diese Camphorarten wesentlich. Das Rotationsvermögen des Bernsteincamphors beträgt nur (a) = + 4°,5, und der Krappfuselölcamphor dreht die Polarisationsebene um ebenso viele Grade **nach links**, wie der Borneocamphor **nach rechts**, nämlich (a) = — 33°,4.

Diese beiden Camphorarten geben gleiche Verbindungen, die aber unter sich ebenfalls nur isomer sind, denn es lassen sich aus ihnen die ursprünglichen Camphorarten mit ihren optischen Differenzen wieder regeneriren.

Menthencamphor, Menthylalkohol: $C_{10}H_{20}O$.

Menthencamphor.

Der Menthencamphor ist das Stearopten des Pfeffermünzöls. Man erhält ihn auch durch Destillation von Mentha piperita mit Wasser und

durch Destillation des Pfeffermünzöls, wobei er mit den letzten Antheilen übergeht.

Farblose, wohlausgebildete Krystalle von penetrant aromatischem Geruch und brennendem Geschmack. Schmilzt bei 36° und siedet bei 213° C. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und in ätherischen Oelen. Er löst Salze, wie z. B. schwefelsaure Magnesia, mit der er zuweilen verfälscht in den Handel kommt. Der Menthencamphor lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab ([a] = — 59°,6).

Durch kochende Salpetersäure wird er in eine nicht näher studirte Säure (Campholsäure?) verwandelt. Natrium löst sich darin unter Wasserstoffentwicklung.

Mit Chlor, Brom und Jod liefert er mehrere Substitutionsderivate. Mit Phosphorsäureanhydrid destillirt, zerfällt er in Menthen: $C_{10}H_{18}$ und Wasser.

Der Menthencamphor verbindet sich mit Säuren unter Austritt von Wasser zu zusammengesetzten Aethern. Sie werden in analoger Weise dargestellt wie die Aether des Borneocamphors, welchen sie auch in ihren Eigenschaften gleichen.

Man hat bis jetzt folgende Aetherarten dargestellt:

$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{19}'\\ C_2H_3O'\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{19}'\\ C_4H_7O'\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{19}'\\ Cl\end{matrix}\right\}$
Essigsäure-Menthyläther	Buttersäure-Menthyläther	Menthylchlorür

Doch sind diese Verbindungen noch sehr unvollkommen studirt.

Cumarin: $C_9H_6O_2$.

Cumarin. Dieses Stearopten findet sich in den Tonkabohnen: den Samen von *Dipterix odorata*, zum Theil in Krystallen abgelagert, — in den Blüthen von *Melilotus officinalis* und im Waldmeister (*Asperula odorata*); in *Anthoxantum odoratum*, *Angraecum fragrans* und in den als Arom bei den Orientalen beliebten Fahamblättern (von einer Orchisart), soll es ebenfalls vorkommen.

Das Cumarin stellt farblose, vierseitige, bei 67° C. schmelzende und bei 270° C. sublimirende Säulen dar von stark aromatischem, im verdünnten Zustande an den des Waldmeisters erinnernden Geruch. Eine geringe Menge davon genügt, dem Weine den Geruch des Maitranks zu ertheilen.

Das Cumarin ist wenig löslich in Wasser, leicht aber in Alkohol und Aether. Auch in verdünnter Kalilauge ist es ohne Veränderung löslich, von concentrirter wird es beim Erhitzen in Cumarsäure verwandelt:

$$\underset{\text{Cumarin}}{C_9H_6O_2} + H_2O = \underset{\text{Cumarsäure}}{C_9H_8O_3}$$

die ihrerseits beim Schmelzen mit Kalihydrat unter Wasserstoffentwickelung in Salicylsäure übergeht. Vergl. S. 537.

Salpetersäure erzeugt eine Nitroverbindung: das Nitrocumarin.

Im Steinklee (*Melilotus officinalis*) ist das Cumarin an Melilotsäure gebunden. Diese Verbindung krystallisirt in durchsichtigen Tafeln, reagirt in ihren Lösungen deutlich sauer und giebt mit basisch-essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{18}H_{16}\Theta_5$. Behandelt man sie mit Ammoniak, so wird sie in melilotsaures Ammoniak und Cumarin zerlegt.

Auf synthetischem Wege erhält man Cumarin, wenn man Natrium- Melilotsäure. salicylwasserstoff mit Essigsäureanhydrid behandelt; hierbei bildet sich zuerst Acetyl-Salicylwasserstoff, der unter Austritt von 1 Mol. Wasser in Cumarin übergeht:

$$\underset{\text{Natriumsalicylwasserstoff}}{C_6H_4\begin{cases}Na\\ C\Theta_2H\end{cases}} + \underset{\text{Essigsäureanhydrid}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\ C_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta} = \underset{\text{Acetyl-Salicylwasserstoff}}{C_6H_4\begin{cases}C_2H_3\Theta\\ C\Theta_2H\end{cases}} + \underset{\text{Essigsaures Natron}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\ Na\end{matrix}\right\}\Theta}$$

$$\underset{\text{Aceto-Salicylwasserstoff}}{C_9H_8\Theta_3} - H_2\Theta = \underset{\text{Cumarin}}{C_9H_6\Theta_2}$$

Das Cumarin ist das Arom des Maiweins und wird in der Form der Tonkabohnen auch zum Aromatisiren des Schnupftabacks angewendet.

III. Schwefelhaltige ätherische Oele.

Diese finden sich vorzugsweise in der Familie der *Cruciferen*. Alle oder doch die meisten, die man näher untersucht hat, scheinen das Radical Allyl zu enthalten. Die beststudirten davon, das Knoblauchöl und das Senföl, wurden bereits im Systeme abgehandelt. Vergl. Seite 260 und 424.

Aehnliche schwefelhaltige ätherische Oele hat man aus *Alliaria officinalis*, *Cochlearia officin.* und *C. armoracia*, *Thlaspi arvense*, *Raphanus Raphanistrum*, *Iberis amara*, *Allium Cepa*, *Asa foetida* (dem Schleimharze) dargestellt.

Sie alle riechen scharf, reitzen zu Thränen und wirken hautröthend oder auch wohl blasenziehend.

IV. Aetherische Oele, die durch Gährungsvorgänge, oder chemische Einwirkungen aus gewissen Stoffen erst erzeugt werden.

Es gehört hierher vor Allem das Bittermandelöl, welches durch Fermentöle. die Einwirkung des Emulsins auf Amygdalin durch einen Gährungsact entsteht, vergl. S. 499, ferner das ätherische Senföl S. 424, aber auch noch mehrere andere, die aus gewissen geruchlosen Pflanzentheilen,

Digitized by Google

besonders Blättern, durch nicht näher studirte Gährungsvorgänge erzeugt werden. Solche Oele können aus den Blättern von Eichen, Enzian, *Centaureum minus*, *Millefolium* u. a. m. erhalten werden. Zu ihrer Darstellung lässt man die Pflanzen bei mässiger Wärme mit Wasser längere Zeit in Berührung, destillirt dann und cohobirt die Destillate wiederholt, oder bringt sie mit neuen Portionen der gegohrenen Masse in Berührung, destillirt wieder und so fort. Man hat diese Oele Fermentöle genannt, sie haben einen theils angenehmen, theils widrigen Geruch.

Lässt man manche sonst wenig riechende Pflanzen in geringer Menge mit Wein oder Bier gähren, so ertheilen sie dem Getränke einen deutlichen Geruch, der oft sehr verschieden von dem schwachen Geruch der zugesetzten Pflanzen ist. So pflegt man am Rhein gewisse Rautenarten, auch wohl Salbei dem Most zuzusetzen, um einen bouquetreicheren Wein zu erhalten.

Aetherische Oele durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure erzeugt.

Durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf verschiedene Pflanzen bilden sich ebenfalls mehrere, den ätherischen Oelen in ihrem allgemeinen Verhalten sich anschliessende Körper. Die bestgekannten davon sind das Furfurol und das Fucusol.

Sechste Gruppe.

Harze.

Mit dem Namen Harze bezeichnet man gewisse organische Stoffe, welche zu den ätherischen Oelen insofern in sehr naher Beziehung stehen, als viele derselben nachweisbar aus den ätherischen Oelen durch Oxydation entstehen. In der That erleiden alle ätherischen Oele an der atmosphärischen Luft unter Sauerstoffaufnahme eine Veränderung, wobei sie sich verdicken und endlich in Stoffe von dem Charakter der Harze übergehen. Auch kommen die meisten Harze in der Natur mit ätherischen Oelen gemengt vor. Doch ist es keineswegs für alle Harze erwiesen, dass sie aus ätherischen Oelen entstanden sind.

So wie die Harze in der Natur vorkommen, sind sie keine reine chemische Verbindungen, sondern Gemenge mehrerer. Ihre allgemeinen Charaktere sind folgende:

Allgemeiner Charakter.

Allgemeiner Charakter. Die Harze sind bei gewöhnlicher Temperatur fest oder festweich, zuweilen farblos und durchscheinend bis durchsichtig, meist aber gefärbt. Einige sind geruchlos, andere haben einen aromatischen Geruch, der von beigemengtem ätherischem Oele herrührt. Die rohen Harze sind niemals krystallisirt, sondern amorph, von muschligem Bruch und gewöhnlich spröde. In vollkommen gereinigtem

Digitized by Google

Zustande können aber einige auch krystallisirt erhalten werden. In der Wärme sind sie meist leicht schmelzbar, sie sind brennbar, brennen mit leuchtender russender Flamme und sind alle nichtflüchtig, d. h. können nicht ohne Zersetzung destillirt werden. In Wasser sind die Harze unlöslich, löslich aber in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen. Doch ist ihre Löslichkeit in diesen Lösungsmitteln eine sehr verschiedene. Die Harze sind, wie dies aus der Physik bekannt ist, Nichtleiter der Elektricität und werden beim Reiben positiv elektrisch.

Die Elementarbestandtheile der Harze sind Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, doch sind sie im Allgemeinen sauerstoffarm und kohlenstoffreich. Ihrem chemischen Charakter nach verhalten sie sich wie schwache Säuren, ihre Auflösungen röthen häufig Lackmus und treiben zuweilen beim Kochen aus kohlensauren Alkalien die Kohlensäure aus. In kaustischen Alkalien lösen sie sich auf, indem sie sich damit zu den sogenannten Harzseifen verbinden. Diese Lösungen schäumen in der That wie Seifenwasser und werden durch Säuren unter Abscheidung des Harzes zersetzt.

Jedes natürlich vorkommende Harz besteht, abgesehen von seinem etwaigen Gehalte an ätherischem Oel, aus mehreren Harzen, die jedoch gewöhnlich nur schwer vollständig getrennt werden können. Man pflegt die einzelnen Bestandtheile eines Harzgemenges durch die Buchstaben des griechischen Alphabetes zu unterscheiden (Alpha-, Beta-, Gammaharz etc.). Im Allgemeinen sind unsere Kenntnisse über die Harze noch ziemlich mangelhaft, was bei dem Charakter derselben nicht Wunder nehmen kann.

Bei der Behandlung mit Salpetersäure liefern einige Nitrosäuren, andere Camphresinsäure.

Bei der Behandlung mit schmelzendem Aetzkali geben sie Paraoxybenzoësäure, Protocatechusäure, Brenzcatechin, dann Phloroglucin, Orcin und Resorcin.

Eintheilung der Harze. Man theilt die Harze gewöhnlich ein in: Hartharze, Weichharze oder Balsame und Schleim- oder Gummiharze. Eintheilung der Harze.

Die Hartharze sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, hart und spröde, lassen sich leicht pulvern und enthalten wenig oder gar kein ätherisches Oel.

Die Weichharze oder Balsame sind weich, knetbar, zuweilen sogar halb-flüssig (Balsam), sie stellen Auflösungen von Harzen in ätherischem Oel, oder Gemenge von ätherischem Oel und Harz dar. Bei dem Stehen an der Luft verändern sie sich dadurch, dass das ätherische Oel eine Oxydation erleidet. Sie werden dann mehr oder weniger hart und können in eigentliche Hartharze übergehen.

Die Gummi- oder Schleimharze sind Gemenge von Pflanzenschleim, Harz und ätherischen Oelen und werden durch Eintrocknen des

Digitized by Google

freiwillig, oder nach Einschnitten ausfliessenden Milchsaftes verschiedener Pflanzen gewonnen. Mit Wasser zusammengerieben, geben sie eine trübe, milchige Flüssigkeit und lösen sich in Alkohol nur zum Theil. Sie finden namentlich in der Medicin Anwendung. Ihre pharmaceutische Bezeichnung ist *Gummi-Resinae*.

Vorkommen. Vorkommen. Die Harze sind im Pflanzenreiche ausserordentlich verbreitet und kaum eine Pflanze giebt es, die nicht Harze enthielte. Einige Pflanzenfamilien und Pflanzenorgane sind aber durch einen besonderen Reichthum an Harz ausgezeichnet. Die Harze werden meist gleichzeitig mit ätherischen Oelen in eigenen Behältern, den Harzgängen abgeschieden und schwitzen entweder zu gewissen Zeiten freiwillig aus, oder werden durch gemachte Einschnitte entleert. Auch im Thierreiche finden sich Körper, wenngleich wenige, von dem Charakter der Harze, während eine andere Reihe derselben: die fossilen Harze, gewöhnlich dem Mineralreiche zugezählt wird. Sie stammen wohl meist von Pflanzen her. Einige Harze sind aber reine Kunstproducte, wie z. B. die Aldehydharze, die Brandharze und einige andere.

Gewinnung. Gewinnung und Reinigung der Harze. Einige Harze gewinnt man durch absichtliche Einschnitte in harzreiche Bäume, andere fliessen als Balsame von selbst aus und verdicken allmählich an der Luft; viele aber erhält man durch Auskochen der passend zerkleinerten Pflanzentheile mit Alkohol. Von beigemengten ätherischen Oelen trennt man die Harze durch Destillation mit Wasser, wobei das Oel mit dem Wasser übergeht; von Gummi und Schleim befreit man sie, indem man sie mit Alkohol behandelt, wobei erstere Stoffe ungelöst bleiben, während das Harz sich löst, welches dann aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt wird. Die Harze selbst versucht man gewöhnlich durch die Verschiedenheit ihrer Löslichkeitsverhältnisse in kaustischen und kohlensauren Alkalien, in kaltem und kochendem Alkohol und in Aether von einander zu trennen.

Anwendung. Anwendung. Die Harze finden eine sehr ausgedehnte Anwendung in der Medicin und Technik. In technischer Beziehung dienen sie namentlich zur Bereitung der Harzfirnisse: Auflösungen von Harzen in Alkohol (Weingeistfirnisse), Terpentinöl (Terpentinölfirnisse), und fetten trocknenden Oelen (fette Lackfirnisse), die auf zu firnissende Gegenstände aufgestrichen, alsbald zu einer harten glänzenden Decke eintrocknen. Auch zur Bereitung der Harzseifen, gewisser Kitte finden einige Anwendung, während andere als Farbstoffe benutzt werden.

Auf die Anwendung der Harze zur Erzeugung von Leuchtgas wurde bereits im erten Theile a. a. O. hingewiesen. Wir werden, uns an obige Eintheilung haltend, von den Harzen nur die praktisch-wichtigeren beschreiben.

I. Balsame und Weichharze.

Terpentin.

Terpentin. Ursprünglich verstand man unter dem Namen Terpentin das halbflüssige Harz von *Pistacia Terebinthinus* (cyprischer oder syrischer Terpentin), heutzutage aber versteht man darunter Gemenge von Terpentinöl

Digitized by Google

und Harz, welche durch Einschnitte in die Rinde von mehreren zur Familie der *Coniferen* gehörenden Bäumen gewonnen werden. Von den im Handel vorkommenden Sorten wird der deutsche Terpentin hauptsächlich von *Pinus sylvestris*, der nordamerikanische von *Pinus palustris*, der französische von *Pinus maritima*, der Strassburger von Abiesarten, der venetianische (*Terebinthina veneta*) von *Pinus Larix*, der ungarische von *Pinus Pumilio*, endlich der canadische Balsam von *Abies balsamea* gesammelt. Er stellt eine mehr oder weniger klare, durchsichtige, blassgelbe, zähe, klebrige Masse von balsamischem Geruch und scharf bitterem Geschmack dar, die in Weingeist vollkommen löslich ist und an der Luft sich unter Verharzung des Oels mehr und mehr verdickt. Der gemeine Terpentin von Tannen und Fichten enthält nicht selten geringe Mengen von Ameisen- und Bernsteinsäure. Der ungarische Terpentin liefert bei der Destillation mit Wasser das *Oleum templinum* (vergl. S. 619).

Destillirt man Terpentin mit Wasser, so geht das Terpentinöl über und es bleibt der sogenannte gekochte Terpentin (*Terebinthina cocta*) zurück, eine gelbliche, leicht zerreibliche Masse von schwachem Geruch. Destillirt man den Terpentin ohne Zusatz von Wasser, so bleibt das Colophonium oder Geigenharz zurück, dessen Anwendungen bekannt sind. Das Colophonium ist gelblichbraun, durchscheinend, spröde, glänzend und enthält drei Säuren von gleicher Zusammensetzung: eine in kaltem Alkohol lösliche amorphe Säure die Pininsäure, eine krystallisirbare, farblose Blättchen darstellende, aus der heissen alkoholischen Lösung beim Erkalten sich ausscheidende: die Sylvinsäure (Abietinsäure), die mit den Alkalien in Wasser lösliche krystallisirbare Salze giebt, endlich die Pimarsäure, die man im Galipot, dem im Handel vorkommenden Harze von *Pinus maritima*, aufgefunden hat. Die Zusammensetzung der Sylvinsäure wurde bisher durch die empirische Formel $C_{20}H_{30}O_2$ ausgedrückt und die Säure wurde als einbasisch betrachtet. Neuerdings aber hat man für die Abietinsäure die Formel $C_{44}H_{64}O_5$ vorgeschlagen und nimmt sie als zweibasisch an. Das durch Umschmelzen gereinigte Fichtenharz heisst weisses Harz. Durch Wiederholung dieser Operation, wobei sich das Harz allmählich bräunt, erhält man das burgundische Pech (*Pix flava*, Schusterpech). Pinin-, Sylvin- und Pimarsäure.

Perubalsam. (*Balsamum peruvianum.*)

Dieser als Gewürz Anwendung findende Balsam stammt von *Myroxylon peruiferum*, einem Baume des südlichen Amerikas und stellt eine dunkelbraune, ölige Flüssigkeit von stark aromatischem Geruch dar. Der Perubalsam enthält Zimmtsäure (S. 514), Zimmtsäure-Benzyläther (Cinnameïn) und Harze, die nicht näher studirt sind. Zuweilen scheint der Perubalsam auch Zimmtsäure-Zimmtäther (Styracin, S. 516) zu enthalten. Im sogenannten weissen Perubalsam, einer aus Centralamerika stammenden Varietät, wurde ein krystallisirbarer Stoff: Myroxo- Perubalsam.

carpin, $C_{24}H_{36}O_3$, aufgefunden, der durch Verdunsten des alkoholischen Auszuges erhalten wird.

Tolubalsam. (*Balsamum tolutanum.*)

Tolu-balsam.

Dieser Balsam, von *Myrospermum toluiferum* stammend, ist in frischem Zustande hellgelb und dünnflüssig, wird aber mit der Zeit dunkler und erhärtet zu einer festweichen Masse. Er besitzt einen angenehmen aromatischen Geruch und giebt bei der Destillation mit Wasser geringe Mengen eines zu den Camphenen zählenden ätherischen Oels, Tolen: $C_{10}H_{16}$. Ausserdem enthält der Tolubalsam freie Zimmtsäure und zwei Harze, von denen das eine leicht, das andere schwer in kaltem Alkohol löslich ist. Für sich destillirt liefert der Tolubalsam Toluol: C_7H_8 (vergl. S. 468).

Storax. (*Balsamum Styracis.*)

Storax.

Von *Liquidamber styraciflua* stammend. Braune, dickflüssige Masse von starkem, eigenthümlichem Geruch. Sie enthält Styrol (vergl. S. 517), Styracin, (vergl. S. 517) freie Zimmtsäure und nicht näher studirte Harze. Dient zu Ofenlack, Räucherkerzchen u. dergl.

Copaivabalsam. (*Balsamum Copaivae.*)

Copaiva-balsam.

Man gewinnt den Copaivabalsam durch Einschnitte aus mehreren in Brasilien wachsenden *Copaifera*arten. Er stellt ein dem Terpentin ähnliches, hellgelbes, durchsichtiges Liquidum von dicklicher Consistenz, eigenthümlich balsamischem Geruch und bitterlich-scharfem, kratzendem Geschmack dar und ist ein Gemenge eines zu den Camphenen zählenden ätherischen Oels und zweier Harze, von denen eines krystallisirbar ist und sauren Charakter besitzt: Copaivasäure: $C_{20}H_{30}O_2$. Zur Darstellung der Copaivasäure entfernt man aus dem Copaivabalsam das ätherische Oel durch Destillation mit Wasser und zieht aus dem Rückstande die Säure durch Steinöl aus, worin das andere Harz unlöslich ist. Die Copaivasäure krystallisirt in durchsichtigen, farblosen, langen Prismen, die in Alkohol, Aether, vielen Oelen und Ammoniak löslich sind.

Copaiva-säure.

Der Copaivabalsam findet als Heilmittel in der Medicin Anwendung.

II. Hartharze.

Benzoëharz. (*Resina Benzoës.*)

Benzoe-harz.

Wird auf Sumatra, Borneo und Siam aus *Styrax Benzoïn* durch Einschnitte in Rinde und Holz des Baumes gewonnen und stellt harzartig glänzende, spröde Massen von gelblichbrauner Farbe dar, welche weiss-

liche, durchscheinende Körner (sogenannte Mandeln) eingesprengt enthalten. Der Geruch ist sehr angenehm balsamisch. Neben einer geringen Menge eines ätherischen Oeles enthält das Benzoëharz Benzoësäure (daraus schon durch Sublimation darstellbar, S. 494), Benzoë-Zimmtsäure und zuweilen auch freie Zimmtsäure und drei verschiedene Harze (Alpha-, Beta- und Gammaharz).

Bei der trocknen Destillation liefert es Benzoësäure und Phenol, mit Aetzkali geschmolzen Benzoësäure, Paraoxybenzoësäure, Protocatechusäure und Brenzcatechin.

Ein alkoholischer Auszug des Benzoëharzes ist unter dem Namen *Tinctura Benzoës* officinell. Tinctura Benzoes.

Gummilack.

Dieses Harz fliesst aus mehreren ostindischen Feigenarten (*Ficus religiosa* und *Indica*) auf den Stich eines Insectes: der Lackschildlaus (*Coccus Lacca*), aus, welches in die verletzte Stelle seine Eier legt. Es kommen verschiedene Sorten davon in den Handel. Noch auf den Zweigen sitzend heisst es im Handel Stocklack, davon abgelöst Körnerlack und im gereinigten, geschmolzenen Zustande Schellack. Die äusseren Eigenschaften dieser verschiedenen Sorten zeigen demgemäss Verschiedenheiten. Der Schellack bildet spröde, braune, durchscheinende Stücke, die in der Wärme leicht zu einer dicken Flüssigkeit schmelzen und in Weingeist in allen Verhältnissen löslich sind; auch in Essig- und Salzsäure ist er löslich, aber unvollständig in Aether. In Alkalien ist er ebenfalls löslich, durch Chlor wird er gebleicht (gebleichter Schellack). Der Gummilack ist ein Gemenge mehrerer Stoffe. Seine Hauptanwendung (als Schellack) ist die zur Siegellackfabrikation und zur Bereitung von Firnissen, Kitten und Polituren für Tischler. Feines Siegellack wird aus bestem Schellack, Terpentin, Perubalsam und einer anorganischen Farbe (Zinnober für Roth) bereitet. Gummilack.

Harz von Ficus rubiginosa.

Dieses Harz, die Ausschwitzung eines australischen Baumes: *Ficus rubiginosa*, enthält den Essigsäureäther eines dem Benzylalkohol isomeren Alkohols: des Sycocerylalkohols: $\Theta_{18}H_{30}\Theta$, ausserdem ein amorphes Harz: das Sycoretin. Beide Bestandtheile lassen sich durch ihre ungleiche Löslichkeit in Alkohol von einander trennen. Sycocerylalkohol.

Der Sycocerylalkohol ist ein krystallinischer, asbestähnlicher Körper; auch das essigsaure Sycoceryl, welches in dem Harze vorkommt, ist krystallisirbar. Beide sind noch nicht genügend studirt, um sie ins System einreihen zu können.

Digitized by Google

Copal.

Copal.

Der Copal wird in Ost- und Westindien aus verschiedenen *Hymenäaarten* gewonnen. Er stellt ein im äusseren Ansehen dem Bernstein ähnliches, gelbliches bis bräunliches, durchsichtiges bis durchscheinendes Harz von grossem Glanze und muschligem Bruche dar, ist geschmack- und geruchlos, spröde und lässt sich leicht pulvern. Zuweilen schliesst er Insecten ein. In Alkohol ist er nur schwierig löslich, in Aether quillt er zuerst auf und löst sich dann. Die aufgequollene Masse mischt sich mit heissem Alkohol (Copalfirniss). Die einzelnen Harze des Copals (es sind drei einigermaassen isolirt) sind noch wenig studirt. Der Copal findet zu Firnissen (zum Lackiren) eine ausgedehnte Anwendung.

Dammaraharz.

Dammaraharz.

Stammt von *Dammara Australis*, einer *Conifere* Neu-Seelands und von *Dammara Orientalis*. Weisse bis gelbe, dem Copal sehr ähnliche Masse, spröde, von glänzendem Bruch und beim Schmelzen terpentinartigem Geruch. Enthält mindestens zwei Harze: die in heissem Weingeist lösliche Dammarsäure, weisse krystallinische Körner und das darin unlösliche Dammaran. Wird zu Firnissen angewendet.

Aehnliche Hartharze sind:

Olibanum. Olibanum (Weihrauch), von *Boswellia serrata* und *floribunda*, Bäumen Ostindiens und Abessiniens. Auf Kohlen gestreut oder überhaupt erhitzt, einen balsamischen Geruch verbreitend.

Sandarac. Sandarac, von *Thuja articulata*. Aehnlich wie die obigen.

Elemi. Elemiharz, von *Amyris elemifera*. Im frischen Zustande, da es ein zu den Camphenen gehörendes ätherisches Oel (Elemiöl) enthält, weich, wird aber an der Luft bald hart. Von balsamischem Geruch und Geschmack. In heissem Alkohol löslich, beim Erkalten scheiden sich Krystalle aus (Amyrin).

Anime. Animeharz, von *Hymenaea Courbaril*. Dem obigen sehr ähnlich.

Guajakharz.

Dieses Harz stammt von *Guajacum officinale*, einem in Westindien gedeihenden Baume und kommt in grossen, aussen blaugrünen, im Bruche braunen, glänzenden, spröden Massen, oder in rundlichen, tropfenförmigen Kugeln in den Handel. Es hat einen schwachen, aromatischen Geruch und einen scharfen, brennenden Geschmack. Das Guajakharz charakterisirt sich unter Anderem dadurch, dass es sich durch oxydirende Agentien blau färbt. Seine alkoholische Lösung: die Guajaktinctur, wird durch Ozon, durch atmosphärische Luft unter der Einwirkung des Lichtes und der Elektricität, ferner durch Salpetersäure, Superoxyde, die Oxyde der edlen Metalle, durch Chlor, Brom und Jod, endlich auch durch gewisse organische Stoffe, z. B. frische Kartoffeln, gewisse Pilze u. a. m., blau.

Digitized by Google

Guajacylsäuren.

Guajakharzsäure.

Ausser verschiedenen Harzen hat man im Guajak die der Benzoësäure sehr ähnliche krystallisirbare Guajacylsäure: $C_6 H_8 O_3$ und die ebenfalls krystallisirbare Guajakharzsäure: $C_{20} H_{26} O_4$, aufgefunden. Letztere Säure giebt bei vorsichtiger Destillation Guajacol und Pyroguajacin, beim Schmelzen mit Aetzkali Protocatechusäure.

Der trocknen Destillation unterworfen liefert das Guajakharz neben Wasser:

Guajacen.

Guajacen: $C_5 H_8 O$, ein bei 118° C. siedendes, stark lichtbrechendes Oel von stark aromatischem, betäubendem Geruch, Guajacol und Kreosol (vergl. S. 453 u. 470), endlich

Pyroguajacin: $C_{19} H_{22} O_3$. Der Benzoësäure ähnliche, irisirende, in Alkohol lösliche Blättchen, vollkommen indifferent, durch Eisenchlorid grün gefärbt.

Mit Aetzkali geschmolzen liefert es Protocatechusäure und eine nicht näher studirte Säure von der Formel $C_9 H_{10} O_3$.

Jalappenharz.

Jalappenharz.

Die im Handel vorkommenden Jalappenharze stammen von zwei verschiedenen Species amerikanischer Windenarten, nämlich *Convolvulus Schiedeanus* und *Convolvulus Orizabensis*. Beide enthalten S. 589 näher beschriebene Glucoside. Die Jalappenharze finden wegen ihrer purgirenden Eigenschaften arzneiliche Anwendung.

Scammonium.

Scammonium.

Das Scammoniumharz soll der an der Luft erhärtete Milchsaft der Wurzel von *Convolvulus Scammonia* L., einer im Orient heimischen Pflanze sein. Doch ist seine Abstammung noch nicht sichergestellt. Es ist dem Jalappenharze in seinem Aeusseren und seinem allgemeinen chemischen Verhalten sehr ähnlich und ist, wie letzteres, ein Glucosid. Bei Behandlung mit Säuren oder Barytwasser spaltet es sich in Scammonolsäure und Traubenzucker. Die Spaltungsproducte des Scammoniumharzes sind wahrscheinlich identisch mit denen des Jalappenharzes.

Das Scammonium wirkt stark purgirend.

Erwähnenswerth sind ferner:

Xanthorrhöaharz.

Xanthorrhöaharz, Acaroidharz, von *Xanthorrhoea hastilis*, ist wegen der bedeutenden Menge Trinitrophenol, die es bei der Behandlung mit Salpetersäure liefert, erwähnenswerth. Bei der trocknen Destillation liefert es Phenol. Mit Aetzkali zusammengeschmolzen Paraoxybenzoësäure, Protocatechusäure, Brenzcatechin und Orcin.

Drachenblut.

Drachenblut, *Sanguis Draconis*, von *Daemonorops Draco* und anderen Palmarten. In Palmblätter gehüllte Stangen, oder in Palmblätter gewickelte olivengrosse rundliche Massen von lebhaft rother Farbe. Mit rother Farbe in Alkohol löslich. Enthält etwas Benzoësäure und giebt bei der Destillation Toluol, Metastyrol, $C_8 H_8$, und Benzoësäure. Mit Aetzkali geschmolzen

Digitized by Google

giebt es Paraoxybenzoësäure, Protocatechusäure, Benzoësäure und Brenzcatechin. Findet als Färbematerial Anwendung.

Aloë. Der eingedickte Saft mehrerer Aloëarten. Die geschätzteste Sorte ist die *Aloë lucida* s. *Capensis*. Kommt in röthlich braunen, glänzenden Stücken von eigenthümlichem Geruch und widrig-bitterem Geschmack in den Handel. Es enthält Aloïn (vergl. S. 597) und Aloëresinsäure: $C_{15}H_{16}O_{?}$, giebt bei der trocknen Destillation Aloïsol: $C_8H_{12}O_3$ und mit Kali oxydirt Paraoxybenzoësäure und Orcin.

III. Schleimharze. (*Gummi-resinae.*)

Asa foetida.

Asa foetida.

Dieses von *Narthex Asa foetida* (Stinkasant) stammende Schleimharz stellt derbe, unregelmässige, röthliche Massen von widrigem, lauchartigem Geruch dar. In der Kälte ist es spröde, in der Wärme zähe und klebrig. Es enthält ein schwefelhaltiges ätherisches Oel, wahrscheinlich eine Allylverbindung, von dem der Geruch des Harzes stammt, Ferulasäure (vergl. S. 544), ein nicht näher studirtes Harz und Gummi. Bei der Behandlung mit schmelzendem Aetzkali liefert es Protocatechusäure und Resorcin. Die *Asa foetida* findet als Arzneimittel Anwendung.

Weitere Schleimharze sind:

Gummi Ammoniacum.

Gummi-Resina Ammoniacum, von *Dorema Ammoniacum* (Persien und Armenien). Blassgelbliche, wachsartig glänzende Körner oder derbere Massen. In der Kälte spröde, in der Wärme weich. Von starkem und unangenehmem Geruch und bitterlich scharfem Geschmack. Mit Aetzkali verschmolzen giebt es Resorcin.

Gummi Euphorbium.

Gummi-Resina Euphorbium. Der eingetrocknete Milchsaft von *Euphorbia officinarum*. Schmutziggelbe Körner, wachsglänzend, von brennend scharfem Geschmack.

Gummi Galbanum.

Gummi-Resina Galbanum, von *Galbanum officinale*, einer im Orient gedeihenden Pflanze. Durchscheinende Körner, oder bräunlich gelbe, wachsartig glänzende Masse, weich, zähe und klebend, von starkem unangenehmem Geruch. Giebt bei der trockenen Destillation Umbelliferon (s. S. 600) und mit Kali oxydirt Resorcin.

Gummi Guttae.

Gummi-Resina Guttae, von *Stalagmitis Cambogioides* und *Cambogia Gutta* (Ceylon). Der eingetrocknete Milchsaft dieser Pflanzen. Safrangelbe, glänzende Kuchen, unregelmässige Stücke, oder Cylinder. Spröde, mit Wasser gelb abfärbend, von scharfem Geschmack. Lässt sich leicht zu einem schön gelben Pulver zerreiben und ist in Alkohol und Ammoniak mit rother Farbe löslich. Findet als Malerfarbe und als Purgans Anwendung (giftig). Mit Aetzkali verschmolzen, liefert es Isuvitinsäure, Brenzweinsäure und Phloroglucin.

Gummi Myrrhae.

Gummi-Resina Myrrhae, von *Balsamodendron Myrrha*, einem in Arabien und Abessinien wachsenden Baume. Gelb- bis rothbraune Stücke von balsamischem Geruch. Schmilzt in der Wärme. Besteht aus Harzen, Gummi und ätherischem Oel.

Sagapenum, aus dem Milchsafte der in Persien vorkommenden *Ferula*

Digitized by Google

persica gewonnen. Gelbweisse oder braunrothe Körner, oder braune, durchscheinende klebrige Massen von lauchartigem Geruch, von einem ätherischen Oele herrührend; es enthält zwei verschiedene Harze. Liefert mit schmelzendem Aetzkali behandelt, Resorcin.

Opoponax. In der Levante durch Einschnitte in die Wurzel einer Umbellifere: *Pastinacca Opoponax*, gewonnen. Bräunliche, auf dem Bruche wachsglänzende Körner, nach Liebstöckel und Ammoniakgummi riechend, von bitterem, balsamischem Geschmack. Enthält ein bei + 50° schmelzbares Harz, welches von Alkalien mit rother Farbe gelöst wird. Giebt mit Kali verschmolzen Protocatechusäure und Brenzcatechin. Opoponax.

Kautschuk.

Federharz, *Gummi elasticum*.

Unter diesem Namen kommt der eingetrocknete Milchsaft mehrerer in Südamerika und Ostindien wachsender Pflanzen: *Siphonia elastica, Ficus elastica* und gewisser *Urceola-* und *Artocarpus*arten in den Handel. In dünnen Lagen der Luft ausgesetzt, erhärtet der Saft und verwandelt sich zuletzt in eine zähe, elastische Masse. Gewöhnlich werden thönerne flaschenförmige Formen damit überzogen und diese dann in der Sonne, oder am Feuer getrocknet. Durch den Rauch wird die ursprünglich weisse Masse geschwärzt. Reines Kautschuk dagegen ist farblos und durchsichtig. Das Kautschuk ist geruch- und geschmacklos und, wie auch dem Laien bekannt, von ausgezeichneter Elasticität. Sein specif. Gewicht schwankt zwischen 0,92 bis 0,96. In der Kälte ist es hart, in der Wärme aber wird es weich. Ueber 120° C. erhitzt, schmilzt es und bleibt dann Jahre lang weich; bei 200° C. fängt es an sich zu zersetzen; der trocknen Destillation unterworfen, liefert es mehrere flüssige Kohlenwasserstoffe (Kautschuköl, ein Camphen). Entzündet brennt es mit leuchtender Flamme und starker Russbildung. Das Kautschuk klebt leicht aneinander, besonders an frischen Schnittflächen. Unter seinen physikalischen Eigenschaften ist noch hervorzuheben, dass es Nichtleiter der Elektricität ist und eine eigenthümliche Porosität für gewisse Flüssigkeiten besitzt. Kautschuk.

In Wasser ist das Kautschuk vollkommen unlöslich, ebenso in Alkohol; in Aether und Steinöl quillt es auf und löst sich zum Theil. Die besten Lösungsmittel dafür sind: Terpentinöl, Steinkohlentheeröl, Kautschuköl, Chloroform und Benzol. Von Alkalien und von Chlor wird es nicht angegriffen, wohl aber von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure.

Das Kautschuk enthält keinen Sauerstoff und seine Zusammensetzung soll der Formel C_4H_7 entsprechen. Man erhält das Kautschuk rein, wenn man seine Auflösung in Chloroform durch Alkohol fällt.

Unter vulkanisirtem Kautschuk versteht man Kautschuk, welches mit geschmolzenem Schwefel, oder auch wohl mit einer Lösung von Vulkanisirtes Kautschuk.

Schwefel in Schwefelkohlenstoff, oder mit Chlorschwefel behandelt ist. Solches Kautschuk enthält etwa 10 Proc. Schwefel, ist in Chloroform und Terpentinöl unlöslich, behält bei jeder Temperatur seine Elasticität bei, gewinnt überhaupt an Elasticität und erweicht in der Wärme weniger leicht.

Der Milchsaft, aus welchem das Kautschuk gewonnen wird, wird auch als solcher in den Handel gebracht. Man gewinnt daraus Kautschuk, indem man den Saft mit Wasser verdünnt, wobei sich das Kautschuk an der Oberfläche abscheidet. Durch Waschen mit Wasser wird es weiter gereinigt und schliesslich auf porösen Unterlagen getrocknet.

Anwendungen des Kautschuks.

Die Anwendungen des Kautschuks sind bekannt. Es dient zum Wegwischen der Bleistiftstriche, zu Schuhen, wasserdichten Zeugen (Makintosh), zu Röhren, um luftdichten Verschluss bei chemischen Apparaten zu erzielen, zu Ueberzügen für Telegraphendrähte, in der Chirurgie zu Sonden und Kathetern, zu Kitten für Glas (15 Gran Kautschuk in 4 Loth Chloroform gelöst und mit 2½ Loth Mastix versetzt) und zu ähnlichen Zwecken mehr.

Gutta-Percha.

Gutta-Percha.

Dieser dem Kautschuk sehr ähnliche Stoff wird aus dem Milchsafte eines in Ostindien wachsenden Baumes: der *Isonandra Percha*, aus der Familie der *Sapoteen*, in ganz ähnlicher Weise wie das Kautschuk gewonnen. Er besitzt eine braune Farbe, ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und kaum elastisch, wird aber bei der Temperatur des kochenden Wassers weich, biegsam, elastisch und ist dann leicht zu formen. Gutta-Percha löst sich in denselben Lösungsmitteln auf wie das Kautschuk und wird daraus durch Alkohol und Aether gefällt. Von Flusssäure wird Gutta-Percha nicht angegriffen und deshalb werden Gefässe von Gutta-Percha zur Aufbewahrung wässeriger Flusssäure angewendet. Sie enthält verschiedene Harze, darunter ein krystallisirbares und kommt in ihrer Zusammensetzung dem Kautschuk nahe. Bei der trocknen Destillation giebt sie ähnliche Producte wie dieses. Die Gutta-Percha lässt sich endlich ebenso wie das Kautschuk vulkanisiren und findet ähnliche Anwendungen wie dieses. Unter Anderem dient sie auch zum Abformen von Holzschnitten.

IV. Fossile Harze.

Bernstein, *Succinum*.

Bernstein.

Der Bernstein ist ein fossiles Harz vorweltlicher Pinienarten und findet sich am häufigsten im Sande und angeschwemmten Lande an der preussischen Ostseeküste, wo er durch die Fluthen ausgespült und dann auf der See gefischt, oder auch wohl am Lande gesammelt wird. Er findet sich aber ausserdem ziemlich häufig in Braunkohlenlagern als Begleiter bituminösen Holzes, seltener in Kiesel- und Thonlagern. Häufig

hält er Insecten eingeschlossen, von welchen kein einziges unter den lebenden angetroffen wird, doch sind sie denen ähnlich, die jetzt noch auf Nadelhölzern nisten.

Der Bernstein ist hart, spröde, glasglänzend, durchscheinend bis durchsichtig, blassgelb, auch wohl weiss, geschmack- und geruchlos, verbreitet aber beim Schmelzen einen aromatischen Geruch. Beim Reiben wird er stark elektrisch. Er ist schwerer als Wasser (specifisches Gewicht 1,065), unlöslich darin, in Alkohol, Aether, den ätherischen und fetten Oelen dagegen theilweise löslich. Wird er aber geschmolzen, so löst er sich dann in Alkohol und Terpentinöl leicht auf. Der in den Lösungsmitteln unlösliche Theil des Bernsteins wird *Bernsteinbitumen* genannt. Bei der trockenen Destillation liefert er Bernsteinsäure, Bernsteinöl: *Oleum Succini* (officinell), ein Gemenge verschiedener Oele von unangenehmem, brenzlichem Geruch, Wasser, brennbare Gase, während das sogenannte Bernsteinbitumen zurückbleibt. Mit Salpetersäure behandelt, giebt der Bernstein ein moschusartig riechendes Product (künstlicher Moschus), viel Bernsteinsäure und wie es scheint, auch Camphor (Japancamphor). Auch beim Erhitzen mit Kalilauge scheint Camphor erzeugt zu werden. Oleum Succini.

Der Bernstein wird zu Schmucksachen gedreht (die grösseren und reineren Stücke), er dient aber ausserdem zur Bereitung des officinellen *Oleum Succini*, zur Bereitung der Bernsteinsäure (kaum mehr) und zu Firnissen. Anwendung.

Asphalt und Bitumen.

Mit diesen Namen bezeichnet man eine Reihe bald fester, bald theerartig zäher, schwarzer oder brauner harzartiger Stoffe, die beim Erwärmen leicht schmelzen, in Alkohol nur zum Theil auflöslich sind und angezündet mit leuchtender russender Flamme brennen. Sie bestehen wie die gewöhnlichen Harze aus Gemengen verschiedener Harze und ätherischer Oele. Sie sind im Mineralreiche sehr verbreitet und finden sich vorzugsweise in der Nähe von Steinkohlenlagern, Erzgängen, auf Seen u. dergl. Asphalt und Bitumen.

Der eigentliche Asphalt (Erdpech, Judenpech), wohl das Harz des Steinöls, bildet pechschwarze, fettglänzende, derbe Massen von muschligem Bruch, die bei der Hitze des kochenden Wassers schmelzen und einen eigenthümlichen Geruch zeigen. In Terpentin- und Steinöl ist er leicht löslich. Bei der trocknen Destillation giebt er, wie alle in diese Classe gehörigen Körper, flüchtige Oele (theils nach der Formel $Є_8H_5$, theils nach jener der Camphene zusammengesetzt).

Er findet sich zuweilen auf dem Todten Meere schwimmend, auf dem Erdpechsee auf Trinidad, im Steinsalz in der Nähe des Caspischen Meeres, hauptsächlich verbreitet aber in der Nähe von Kohlenlagern.

Der sogenannte Asphaltmastix, der in der Technik angewandt wird (zur Pflasterung, zu wasserdichten Ueberzügen, oder Bodenlagen, um die Feuchtigkeit von Gebäuden abzuhalten), wird durch Zusammenschmelzen von gemahlenem Asphalt mit dem sogenannten Mineraltheer: einer an ätherischem Oel reicheren Asphaltsorte, bereitet. Asphaltmastix.

Durch Erhitzen des in Gasfabriken abfallenden Theers bis zur Verflüchti-

Digitized by Google

gung der sogenannten Brandöle: flüchtiger Oele, erhält man den künstlichen Asphalt.

Andere, in Torflagern, Lagern von bituminösem Thonschiefer, Steinkohlenlagern, in fossilem Holze vorkommende, zum Theil krystallisirbare fossile Harze sind:

Ozokerit. Ozokerit. Findet sich in 80 bis 100 Pfd. schweren Massen, in der Moldau unter bituminösem Thonschiefer, in den Steinkohlenlagern von Newcastle u. s. w. Gewöhnlich braun gefärbt, von theilweise faseriger Textur. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{C}H_2$. Aehnliche Harze sind der Scleretinit und Middletonit in Steinkohlenlagern.

Scheererit. Scheererit. In einem Braunkohlenlager bei Zürich aufgefunden. Farblose, geruch- und geschmacklose, bei 114° C. schmelzende, in Aether lösliche Krystallblättchen. Ihre Zusammensetzung entspricht ebenfalls der Formel: $\text{C}H_2$.

Fichtelit. Fichtelit. In fossilem Fichtenholz (*Pinus sylvestris*) bei Redwitz im Fichtelgebirge. Prismatische, perlmutterglänzende, zuweilen gelblich gefärbte Blättchen, die bei 46° C. schmelzen. Unter theilweiser Zersetzung sublimirbar. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel C_4H_7. In Aether löslich.

Hartit. Hartit. In fossilem Holze der Braunkohlenformation bei Gloggnitz in Oesterreich. Klinorhombische, tafelartige Krystalle von Wachsglanz, bei 74° C. schmelzend, und in Aether löslich. Seine Zusammensetzung soll der Formel C_3H_5 entsprechen.

Idrialit. Idrialit. Kommt mit Zinnober gemengt in den Schiefern vor, aus denen in Idria das Quecksilber gewonnen wird. Derbe Massen von starkem Glanze. Terpentinöl zieht daraus eine krystallisirbare Substanz aus. Man hat sie Idrialin genannt. Beim Erhitzen schmelzend, und in höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung siedend. Löst sich am besten in Terpentinöl auf. Ihre Zusammensetzung soll der Formel: $\text{C}_{40}H_{28}\text{O}$ entsprechen.

Xyloretin. Xyloretin. Krystallisirbares fossiles Harz, aus fossilem Fichtenholze in Mooren von Holtegaard in Dänemark. Seine Formel ist: $\text{C}_{20}H_{34}\text{O}_2$.

Krantzit u. a. m.

Den Harzen sich anschliessende Verbindungen.

Cholesterin.

$$\text{C}_{26}H_{44}\text{O}$$

Cholesterin. Dieser, früher auch Gallenfett genannte Körper ist zunächst ein Bestandtheil der Galle der höheren Thierclassen, sowie auch der in den Gallengängen und der Gallenblase zuweilen sich bildenden Gallensteine; er findet sich aber ausserdem im thierischen Organismus noch sehr verbreitet, so im Gehirn und Rückenmark, in hydropischen Exsudaten und Cysten, im Blute, im Eiter, in obsoleten Tuberkeln, in Echinococcusbälgen, degenerirten Ovarien und Hoden, in Krebsgeschwülsten, im Meconium, den Excrementen, endlich auch noch zuweilen im Auswurf bei Tuberculose. Das Cholesterin ist aber keineswegs, wie man bis vor Kurzem meinte, in seinem Vorkommen auf das Thierreich beschränkt, sondern es ist auch, wie neuere Untersuchungen gezeigt haben, im Pflanzenreiche sehr

Digitized by Google

verbreitet. Namentlich findet es sich in den Erbsen und anderen Hülsenfrüchten, in den Maiskörnern sowie im Olivenöl.

Das Cholesterin krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden, sich fettig anfühlenden Blättchen. Unter dem Mikroskop erscheint es in dünnen, vollkommen durchsichtigen rhombischen Tafeln, deren Ränder und Winkel nicht selten unregelmässig ausgebrochen erscheinen. Es ist geschmack- und geruchlos, vollkommen neutral, schmilzt bei 145° C., kann unzersetzt bei 360° C. sublimirt werden und liefert bei der trocknen Destillation ein angenehm nach Geranium riechendes Oel. In Wasser ist es vollkommen unlöslich, löslich dagegen in siedendem Alkohol, woraus es beim Erkalten sich in Krystallen ausscheidet, löslich endlich in Aether. Auch Seifenlösungen, fette Oele, sowie Auflösungen von gereinigter Galle nehmen einen Theil davon auf. Letzterer Umstand ist deshalb von Bedeutung, weil das Cholesterin in der Galle gelöst vorkommt, obgleich es in Wasser vollkommen unlöslich ist. Seine Auflösungen drehen die Polarisationsebene des Lichtes nach links.

Das Cholesterin verhält sich wie ein einatomiger Alkohol und verbindet sich mit Säuren unter Austritt von $H_2\Theta$.

Seinem chemischen Verhalten nach erscheint das Cholesterin als ein einatomiger Alkohol. Es verbindet sich nämlich mit Säuren unter Austritt von 1 Mol. Wasser zu zusammengesetzten Aetherarten. Von den Aethern des Cholesterins sind bis nun dargestellt:

$\left.\begin{matrix}\text{Є}_{26}H_{43}{}' \\ \text{Є}_{18}H_{35}\Theta'\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_{26}H_{43}{}' \\ \text{Є}_{4}H_{7}\Theta'\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_{26}H_{43}{}' \\ \text{Є}_{2}H_{3}\Theta'\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_{26}H_{43}{}' \\ \text{Є}_{7}H_{5}\Theta'\end{matrix}\right\}\Theta$
Stearinsäure-Cholesterinäther	Buttersäure-Cholesterinäther	Essigsäure-Cholesterinäther	Benzoësäure-Cholesterinäther

Aether des Cholesterins.

Man erhält diese Verbindungen durch Erhitzen des Cholesterins mit den Säuren in zugeschmolzenen Glasröhren auf 200° C. durch mehrere Stunden. Ihre Bildung erfolgt nach dem Schema:

$$\text{Є}_{26}H_{44}\Theta + \text{Säure} - H_2\Theta$$

Die Aether des Cholesterins sind fest, krystallisirbar, leichter schmelzbar als das Cholesterin, sehr wenig löslich in kochendem Alkohol und nahezu unlöslich in kaltem.

In Aether sind sie mehr oder weniger löslich, aber unlöslich in Wasser. Ihre sonstigen physikalischen Eigenschaften halten die Mitte zwischen jenen der Wachsarten und denen der Harze. Durch tagelanges Kochen mit kaustischen Alkalien werden sie in Cholesterin und die betreffende Säure zerlegt.

Auch ein Natriumcholesterylat: $\left.\begin{matrix}\text{Є}_{26}H_{43}{}' \\ Na\end{matrix}\right\}\Theta$ ist dargestellt. Es krystallisirt in feinen Nadeln, schmilzt bei 150° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur. Es ist in Chloroform löslich und wird von wässerigem Weingeist sehr rasch zersetzt.

Endlich ist auch durch Behandlung von Cholesterin mit Phosphorchlorid Cholesterylchlorür: $\left.\begin{matrix}\text{Є}_{26}H_{43}{}' \\ Cl\end{matrix}\right\}$ dargestellt. Es stellt nadelförmige Krystalle dar.

Durch Schwefelsäure und Phosphorsäure wird das Cholesterin in mehrere isomere Kohlenwasserstoffe von der Formel $\text{Є}_{26}H_{42}$ zerlegt, welche man Cho-

Cholesteriline. lesteriline genannt hat. Dieselben sind fest, krystallisirbar, oder harzartig amorph. Ihre Schmelzpunkte sind verschieden. Betrachtet man das Cholesterin als einen einatomigen Alkohol und giebt ihm demgemäss die rationelle Formel: $\left.\begin{matrix}\Theta_{26}H_{43}' \\ H\end{matrix}\right\}\Theta$, so ist der Kohlenwasserstoff $\Theta_{26}H_{42}$ ein Analogon des ölbildendes Gases und seine Bildung dem des ölbildenden Gases entsprechend.

Chlor giebt mit Cholesterin ein Substitutionsproduct, nach der Formel $\Theta_{26}H_{37}.Cl_7\Theta$ zusammengesetzt. Brom liefert ein Additionsproduct: Cholesterindibromid: $\Theta_{26}H_{44}\Theta Br_2$, kleine dünne nadelförmige, in Alkohol schwer, in Aether leicht, in Wasser gar nicht lösliche Krystalle, welche beim Erhitzen unter Verkohlung schmelzen. Durch Natriumamalgam wird es wieder in Cholesterin zurückverwandelt. Durch Salpetersäure oxydirt, liefert das Cholesterin neben flüchtigen fetten Säuren, worunter Essigsäure, Buttersäure und Capronsäure, Cholesterinsäure: $\Theta_8H_{10}\Theta_5$, die auch aus den Gallensäuren erhalten wird und dort beschrieben ist. Es ist auch hierdurch ein naher Zusammenhang des Cholesterins mit den Gallensäuren angedeutet.

Cholesterinsäure.

Darstellung. Darstellung. Cholesterin-Gallensteine werden mit kochendem Wasser, welches Gallenfarbstoff, Gallensäuren und anorganische Salze aufnimmt, vollkommen erschöpft, und hierauf gepulvert mit Alkohol ausgekocht. Man filtrirt kochend heiss, worauf beim Erkalten das Cholesterin sich ausscheidet. Durch Umkrystallisiren wird es gereinigt.

Ambraïn. **Ambraïn.** Diese dem Cholesterin sehr ähnliche Substanz ist ein Bestandtheil der Ambra, wahrscheinlich ein pathologisches, den Darm- oder Gallensteinen analoges Product der Pottwale, zuweilen im Darmcanal dieser Thiere angetroffen, oder auf dem Meere schwimmend. Das Ambraïn erhält man aus der Ambra in ganz derselben Weise wie das Cholesterin aus den Gallensteinen, nämlich durch Auskochen mit Alkohol.

Das Ambraïn krystallisirt in zarten, weissen Nadeln, schmilzt schon bei 35° C. (?) und ist unverändert sublimirbar. In Wasser ist es unlöslich, löslich in heissem Alkohol, in Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Durch Salpetersäure wird es in eine stickstoffhaltige Säure: die Ambrafettsäure, wahrscheinlich eine Nitrosäure, verwandelt.

Die Zusammensetzung des Ambraïns nähert sich der des Cholesterins, noch mehr aber der des Stearinsäure-Cholesterinäthers; es ist sehr möglich, dass es ein Aether des Cholesterins ist.

Castorin. **Castorin.** Diese noch sehr wenig gekannte Verbindung ist im *Castoreum* oder Bibergeil enthalten, einer eigenthümlichen, stark riechenden, weichen Substanz, welche in Beuteln eingeschlossen ist, die an den Geschlechtstheilen des Bibers (*Castor Fiber*) liegen.

Das Castorin krystallisirt in feinen Nadeln und riecht schwach nach Castoreum. Es schmilzt in kochendem Wasser und verflüchtigt sich, wenn es mit Wasser destillirt wird, in geringer Menge. In absolutem Alkohol und Aether ist das Castorin löslich. Es ist entzündlich und brennt mit Flamme. Salpetersäure soll daraus eine Nitrosäure erzeugen.

Seine Zusammensetzung ist unbekannt.

Digitized by Google

Siebente Gruppe.

Alkaloïde und sonstige organische Basen unbekannter Constitution.

Der Begriff und die allgemeinen Charaktere der organischen Basen wurden bereits im allgemeinen Theile Seite 77 erörtert und daselbst auch die Constitution und die Bildungsweisen der künstlich darstellbaren besprochen. Wir haben von der beinahe unübersehbaren Zahl künstlicher organischer Basen diejenigen, welche irgend ein besonderes Intresse beanspruchen, bei den betreffenden Radicalen eingeschaltet, um ihren Zusammenhang mit diesen und anderen Verbindungen der Radicale hervorzuheben. Allgemeines darüber.

So wichtig aber auch diese künstlichen organischen Basen in theoretischer Beziehung sind, so wenig praktisches Interesse bieten sie dar.

Gerade umgekehrt verhält es sich mit denjenigen organischen Basen, die in der Natur, im Pflanzenreiche bereits fertig gebildet vorkommen und Alkaloïde genannt werden. Bei diesen ist ihre theoretische Bedeutung vorläufig eine geringe, da es bisher noch selten gelungen ist, ihre Constitution erschöpfend zu ermitteln. Die meisten derselben sind aber praktisch wichtig, da sie sehr heftige Gifte und äusserst wirksame Arzneimittel sind, so zwar, dass die Wirkung zahlreicher, als Heilmittel angewandter Pflanzenstoffe, zunächst nur durch ihren Gehalt an gewissen Alkaloïden bedingt erscheint.

So wie die organischen Basen überhaupt, sind auch die natürlich vorkommenden ausgezeichnet durch einen mehr oder weniger ausgesprochenen basischen Charakter. Sie verbinden sich mit Säuren zu wohlcharakterisirten Salzen. Die stärkeren Alkaloïde bläuen geröthetes Lackmuspapier und bräunen Curcuma; sie haben meist einen intensiv bitteren Geschmack. Sie sind theils flüchtig, theils nichtflüchtig, in Wasser meist nur schwierig löslich und werden durch Gerbsäure, Quecksilberchlorid, Platinchlorid (als dem Platinsalmiak ähnliche Doppelverbindungen) und Jodkalium-Jodquecksilber gefällt. Allgemeine Charaktere der Alkaloïde.

Ihrer Zusammensetzung nach bestehen sie entweder aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff und sind daher sauerstofffrei, oder sie enthalten ausser den obigen Elementarbestandtheilen auch noch Sauerstoff.

Die sauerstofffreien Alkaloïde sind flüchtig, die sauerstoffhaltigen nichtflüchtig.

Die flüchtigen und sauerstofffreien sind Ammoniakbasen, d. h. sie leiten sich vom Typus Ammoniak ab, die nichtflüchtigen und sauerstoff-

haltigen sind vielleicht theilweise Ammoniumbasen. Doch ist ihre Constitution noch nicht genügend aufgeklärt. Kein einziges Alkaloïd ist bisher noch künstlich dargestellt und es unterscheiden sich die natürlich vorkommenden Basen: die Alkoloïde, von den künstlichen Basen auch dadurch, dass Erstere cicularpolarisirend wirken, eine Eigenschaft, die Letzteren, wie es scheint, abgeht.

Vorkommen.

Die Alkaloïde finden sich in pflanzlichen Organismen ziemlich allgemein verbreitet, doch sind es besonders gewisse Pflanzenfamilien, wie die *Papaveraceae*, *Solaneae*, *Cinchonaceae* und *Apocyneae*, in welchen eine besondere Neigung zur Bildung von Alkaloïden sich zu erkennen giebt. Bemerkenswerth ist, dass fast jeder Pflanzenfamilie, so weit sie überhaupt Alkaloïde enthalten, eigenthümliche Alkaloïde zukommen, die Bildung derselben sonach mit ihrer besonderen Organisation im Zusammenhange steht. Einige Alkaloïde sind nach unseren bisherigen Kenntnissen auf eine oder wenige Pflanzenspecies beschränkt, dagegen sind auch in vielen Pflanzenfamilien bisher noch keine Alkaloïde nachgewiesen.

Allgemeine Methoden ihrer Gewinnung.

Die flüchtigen Alkaloïde werden im Allgemeinen durch Destillation der sie enthaltenden Pflanzen und Pflanzentheile mit Wasser und einem fixen Alkali dargestellt. Das Kali oder Natron macht sie nämlich aus ihren Salzen, welche eben die betreffenden Pflanzen enthalten, frei und sie gehen dann mit den Wasserdämpfen über. — Die nichtflüchtigen dagegen erhält man gewöhnlich auf die Weise, dass man die betreffenden Pflanzentheile mit Wasser erschöpft, dem etwas Salzsäure, Schwefelsäure oder Essigsäure zugesetzt ist. Die das Alkaloïd enthaltenden Auszüge werden eingedampft, und selbes aus dem Rückstand durch kohlensaures Kali, durch Kalk, oder Bittererde gefällt. Der Niederschlag, der das Alkaloïd enthält, wird mit Alkohol ausgekocht, der das Alkaloïd aufnimmt.

Wir handeln die wichtigeren Alkaloïde in folgender Ordnung ab.

Flüchtige Alkaloïde.

I. Flüchtige Alkaloïde.

Es gehören hierher:

Coniin	$C_8 H_{15} N$
Nicotin	$C_{10} H_{14} N_2$
Sparteïn	$C_{15} H_{26} N_2$

Coniin.

$C_8 H_{15} N$

Coniin.

Farbloses, öliges Liquidum von 0,8 specif. Gew. Riecht durchdringend betäubend, schmeckt brennend und ist ein sehr heftiges Gift. Bei 212° C. siedet es. Das Coniin reagirt bei Gegenwart von Wasser stark

alkalisch, ist aber in Wasser wenig löslich und zwar noch leichter in kaltem, als in warmem. In Alkohol und Aether ist es in jedem Verhältnisse löslich. Das Coniin ist eine starke Salzbasis, es neutralisirt die Säuren vollständig. Die Coniinsalze sind zum Theil krystallisirbar, aber im Allgemeinen sehr zerfliesslich.

Coniin-Platinchlorid.

Coniin-Platinchlorid: $2(\Theta_8H_{15}N)2HCl,PtCl_4$, krystallisirt in gelben Prismen, die in kochendem Alkohol löslich sind.

Behandelt man Coniin mit Aethyljodür im zugeschmolzenen Glasrohr, so erhält man:

Aethylconiin.

Aethylconiin: $\left.\begin{matrix}\Theta_8H_{14}''\\ \Theta_2H_5'\end{matrix}\right\}N$. Behandelt man Aethylconiin nochmals mit Jodäthyl, so geht es in die Jodverbindung einer Ammoniumbase über, welche mit Silberoxyd behandelt, ein

Diäthylconiumoxydhydrat.

Diäthylconiumoxydhydrat: $\left.\begin{matrix}\Theta_8H_{14}''\\ \Theta_2H_5'\\ \Theta_2H_5'\end{matrix}\right\}N \atop \left.H\right\}\Theta$ liefert.

Methylconiin und Methyläthylconiumoxydhydrat.

Eine substituirte Base Methylconiin findet sich häufig im rohen Coniin des Handels und es kann daraus die Ammoniumbase Methyläthylconiumoxydhydrat dargestellt werden. Endlich erhält man aus dem Coniin durch Behandlung mit salpetriger Säure Azoconydrin: $\Theta_8H_{16}N_2\Theta$, ein hellgelbes Oel, welches mit Phosphorsäureanhydrid, unter Entwickelung von Stickgas, einen flüssigen Kohlenwasserstoff: das Conylen, Θ_8H_{14}, liefert, welcher sich wie ein zweiatomiges Radical verhält und sich namentlich mit 2 At. Brom verbindet, welcher demnach wahrscheinlich das im Coniin enthaltene Radical ist.

Das Coniin ist, wie aus allen diesen Thatsachen hervorgeht, eine Imidbase, der wahrscheinlich die rationelle Formel $\left.\begin{matrix}\Theta_8H_{14}''\\ H\end{matrix}\right\}N$ zukommt.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Coniin findet sich in allen Theilen von *Conium maculatum*, am reichlichsten wie es scheint im Samen, es bedingt die hohe Giftigkeit dieser Pflanze.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält das Coniin am leichtesten durch Destillation der Schierlingssamen mit verdünnter Kalilauge. Man neutralisirt das Destillat mit Schwefelsäure, dampft ein, behandelt den Rückstand mit Alkohol, der das schwefelsaure Coniin löst und zerlegt das durch Verdunsten des Alkohols gewonnene Salz durch Destillation mit Kalilauge.

Conhydrin.

Conhydrin: $\Theta_8H_{17}N\Theta$, ist eine in *Conium maculatum* neben Coniin vorkommende organische Base genannt, die farblose, irisirende Krystallblättchen darstellt, welche schon unter 100°C. vollständig sublimiren. Das Conhydrin ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, reagirt stark alkalisch und kann das Ammoniak aus seinen Salzen austreiben. Durch wasserfreie Phosphorsäure wird es unter Verlust von $H_2\Theta$ in Coniin übergeführt. Das Conhydrin ist nicht so giftig wie das Coniin.

Nicotin.

$C_{10}H_{14}N_2$

Nicotin.

Farbloses, an der Luft bald nachdunkelndes, öliges Liquidum von 1,048 specif. Gewicht. Es schmeckt brennend, hat einen schwachen, beim Erhitzen jedoch betäubenden Tabacksgeruch und ist höchst giftig. Es siedet bei 250° C. unter partieller Zersetzung, lässt sich aber im Wasserstoffgasstrome unzersetzt destilliren. Das Nicotin löst sich ziemlich schwer in Wasser, ist aber leicht löslich in Alkohol und Aether. Es reagirt alkalisch und bildet mit Säuren leicht lösliche, schwierig krystallisirbare Salze.

Nicotin-Platinchlorid.

Nicotin-Platinchlorid: $2(C_{10}H_{14}N_2)2HCl, PtCl_4$, ist ein gelber, in Weingeist wenig löslicher Niederschlag.

Aethylnicotinoxydhydrat.

Das Nicotin muss als eine Nitrilbase betrachtet werden, denn mit Jodäthyl behandelt, geht es in das Jodür einer stark alkalischen, nicht flüchtigen Ammoniumbase: Aethylnicotinoxydhydrat, über. Seine rationelle Formel dürfte daher sein:

$$\left.\begin{matrix} C_5H_7{}''' \\ C_5H_7{}''' \end{matrix}\right\} N_2 \text{ oder } C_{10}H_{14}{}^{VI}\} N_2.$$

Mit Brom in ätherischer Lösung behandelt, liefert das Nicotin bromwasserstoffsaures zweifach gebromtes Nicotinbromid, $C_{10}H_{12}Br_2N_2Br_2, HBr$, in hellrothen glänzenden Prismen, die beim Kochen mit Wasser in bromwasserstoffsaures Dibromnicotin, $C_{10}H_{12}Br_2N_2, HBr$, übergehen. Kali scheidet daraus Dibromnicotin ab, welches weisse nadelförmige, in Alkohol leicht lösliche Krystalle darstellt.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Nicotin findet sich in den Blättern und Samen der verschiedenen Tabacksarten (*Nicotiana Tabacum*). Die Menge des Nicotins im Taback scheint zwischen 2 bis 7 Proc. zu schwanken. Schlechtere Tabackssorten sind reicher an Nicotin als edlere. Feiner Havannataback enthält nur etwa 2 Proc. Der Tabacksrauch und der Tabackssaft enthält ebenfalls Nicotin und es rühren die narcotischen Wirkungen des Tabacks jedenfalls zum Theil von seinem Nicotingehalte her.

Darstellung.

Darstellung. Tabacksblätter werden wiederholt mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen, die Lösung wird eingedampft, hierauf mit kaustischem Kali destillirt und das Destillat mit Aether, welcher das Nicotin aufnimmt, geschüttelt. Man dunstet den Aether ab und destillirt das rückständige Nicotin im Wasserstoffgasstrome.

Sparteïn.

$C_{15}H_{26}N_2$.

Sparteïn.

Frisch destillirt ist das Sparteïn ein farbloses, dickflüssiges Oel, schwerer als Wasser, von einem Geruch, der an den des Anilins erinnert und von sehr bitterem Geschmack. Es scheint ein narkotisches Gift zu

sein, reagirt alkalisch und neutralisirt die Säuren vollständig. Bei 287° C. siedet es. In Wasser ist das Sparteïn wenig löslich und wird in Berührung mit Wasser bald opalisirend. An der Luft bräunt es sich.

Die Sparteïnsalze sind grossentheils amorph. Das Platindoppelsalz: $Ɵ_{15}H_{26}N_2, 2HCl, PtCl_4$, krystallisirt in grossen gelben Krystallen.

Auch ein Chlorzink- und ein Jodzinkdoppelsalz sind dargestellt.

Behandelt man das Sparteïn mit Aethyljodür, so erhält man das Jodür eines äthylirten Diammoniums von der Formel $[Ɵ_{15}H_{27}(Ɵ_2H_5)N_2]J_2$, welches bei der Behandlung mit Silberoxyd das Oxydhydrat dieses Diammoniums: $Ɵ_{15}H_{27}(Ɵ_2H_5)N_2\Theta, H_2\Theta$, liefert.

Lässt man auf dieses Oxydhydrat abermals Jodäthyl und Alkohol einwirken, so erhält man das Jodür eines zweifach äthylirten Diammoniums, welches mit Silberoxyd

Diäthyldispartoniummonoxydhydrat $\left.\begin{matrix}Ɵ_{15}H_{26}(Ɵ_2H_5)_2{}''N_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$

giebt.

Das Sparteïn ist demnach eine tertiäre Diaminbase und enthält keinen vertretbaren Wasserstoff mehr.

Seine rationelle Formel kann daher nur sein: $Ɵ_{15}H_{26}{}^{vi}\}N_2$, d. h. es enthält ein sechsatomiges Radical.

Vorkommen und Darstellung. Das Sparteïn wurde in *Spartium scoparium* (Pfriemenkraut) nachgewiesen und daraus dargestellt, indem man das wässerige Decoct der Pflanze, welches beim Erkalten gallertartig erstarrt, mit etwas salzsäurehaltigem Wasser behandelt, die salzsaure Lösung concentrirt und hierauf mit Natronlauge destillirt. Aus dem Destillat wird die Basis durch Kochsalz abgeschieden, durch Natrium getrocknet und durch Rectification gereinigt. Vorkommen und Darstellung.

Ein aus der Rinde von *Cerariba rubrica*, eines in den Urwäldern des östlichen Brasiliens wachsenden Baumes, dargestelltes Alkaloïd: Aribin, zählt ebenfalls zu den sauerstofffreien und flüchtigen, ist aber bei gewöhnlicher Temperatur fest und krystallisirbar. Eine genauere Untersuchung desselben fehlt bislang. Aribin.

II. Nichtflüchtige Alkaloïde.

Es gehören hierher die meisten arzneilich wichtigen Pflanzenbasen. Sie sind gewöhnlich fest, meist krystallisirbar, geruchlos, von bitterem Geschmack, in Wasser wenig löslich, leichter in kochendem Alkohol. Nichtflüchtige Alkaloïde.

Alkaloïde des Opiums.

Im Opium, dem durch Einritzen der halbreifen Samenkapseln von *Papaver somniferum* ausfliessenden und nachher eingedickten Milchsafte, einem sehr wichtigen Arzneimittel, sind neben Mekonsäure und anderen Pflanzensäuren, bisher folgende Alkaloïde nachgewiesen: Alkaloïde des Opiums.

Morphin	$C_{17}H_{19}NO_3$
Pseudomorphin	$C_{17}H_{19}NO_4$
Codeïn	$C_{18}H_{21}NO_3$
Thebaïn	$C_{19}H_{21}NO_3$
Papaverin	$C_{20}H_{21}NO_4$
Rhoeadin	$C_{21}H_{21}NO_3$
Narcotin	$C_{22}H_{23}NO_7$
Narceïn	$C_{23}H_{29}NO_9$

Es ist sehr fraglich, ob alle diese Basen als constante Bestandtheile des Opiums anzusehen sind, oder ob sie nicht vielmehr gewissen Entwickelungsphasen und Bodenverhältnissen der Pflanze, oder vielleicht auch bestimmten Zersetzungen und Uebergängen der constant vorkommenden Alkaloïde entsprechen.

Wir werden nur die wichtigeren Opiumalkaloïde näher besprechen.

Morphin. **Morphin.** Syn. Morphium: $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$. Das Morphin ist das wichtigste aller Opiumalkaloïde, da von ihm die Wirkung des Opiums abhängig ist und es eines der wirksamsten und am häufigsten angewandten Arzneimittel darstellt.

Das Morphin krystallisirt in farblosen, glänzenden Prismen, schmeckt schwach bitter und besitzt deutlich alkalische Reaction. Beim Erwärmen schmilzt es zuerst unter Verlust seines Krystallwassers und wird in höherer Temperatur zersetzt. In Wasser ist es nur sehr wenig löslich (1 Thl. bedarf 1000 Thle. Wasser zur Lösung), in Alkohol dagegen ist es viel leichter löslich, in Aether wenig. In Säuren löst es sich zu Salzen auf, aus diesen Lösungen wird es durch Ammoniak als weisses Pulver gefällt, ebenso durch andere Alkalien, oder alkalische Erden. Im Ueberschuss der Letzteren aber ist der Niederschlag wieder löslich. Das Morphin wirkt rein narcotisch und ist daher in grösseren Dosen ein heftiges, tödtliches Gift. Weil seine Wirkung mit der des Opiums im Allgemeinen übereinstimmt, so wird es jetzt in der Medicin in vielen Fällen statt diesem angewendet.

Seine Auflösungen bewirken eine Drehung der Polarisationsebene nach links.

Eine Auflösung von Morphin in concentrirter Schwefelsäure auf 100° C. erwärmt, färbt sich nach dem Erkalten mit einem Tropfen Salpetersäure versetzt, prachtvoll blauviolett (Erkennungsmittel für Morphin). Aehnlich wirkt unterchlorigsaures Natron. Eisenchlorid bewirkt in der schwefelsauren Lösung des Morphins eine vorübergehende, dunkel violettrothe Färbung.

Wird Morphin mit Natronkalk erhitzt, so entwickelt sich Methylamin.

Morphinsalze. Das Morphin bildet mit Säuren krystallisirbare Salze, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Dieses Umstandes wegen und da die Wirkungen der Morphinsalze denen des Morphins vollkommen gleichen,

Digitized by Google

werden in der Medicin gewisse Morphinsalze vorzugsweise angewendet und zwar namentlich das essigsaure und das salzsaure Morphin.

Salzsaures Morphin: $C_{17}H_{19}NO_3, HCl + 3H_2O$. Krystallisirt in feinen Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Platinchlorid erzeugt in seinen Lösungen einen gelben Niederschlag von Morphin-Platinchlorid: $2(C_{17}H_{19}NO_3)\,2HCl, PtCl_4$. Salzsaures Morphin.

Das salzsaure Morphin wird officinell als *Morphium hydrochloricum*, bezeichnet.

Essigsaures Morphin, das unter dem Namen *Morphium aceticum* wohl am häufigsten angewandte Präparat, bildet zerfliessliche, in Wasser leicht lösliche kleine Nadeln, oder ein weisses, sehr bitter schmeckendes Pulver. Essigsaures und

Schwefelsaures Morphin krystallisirt mit 5 Mol. Krystallwasser in seidenglänzenden Prismen. Schwefelsaures Morphin.

Das Morphin ist eine tertiäre Aminbase; es enthält keinen vertretbaren Wasserstoff mehr; denn behandelt man es mit Jodäthyl, so erhält man das Jodür einer Ammoniumbase: $C_{19}H_{24}NO_3, J$.

Im Uebrigen ist seine Constitution unbekannt.

Darstellung. Es giebt viele Methoden der Gewinnung des Morphins. Eine der zweckmässigsten ist folgende: Man erschöpft das Opium mit Wasser, setzt Kalkmilch im Ueberschuss zu, wodurch das anfänglich mit der Meconsäure und anderen Basen gefällte Morphin wieder gelöst wird und fügt zu der concentrirten Lösung Salmiak, wodurch das Morphin gefällt wird, indem der Salmiak sich mit dem Kalk in Chlorcalcium und freies Ammoniak umsetzt, in welchem das Morphin unlöslich ist. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es gereinigt. Darstellung.

Codeïn: $C_{18}H_{21}NO_3 + H_2O$. Das Codeïn, welches im Opium in nur geringer Menge enthalten ist, erscheint, wie obige Formel zeigt, dem Morphin homolog. Doch fehlt die grosse Uebereinstimmung der Eigenschaften, die wirklich homologen Verbindungen zukommt. Codeïn.

Das Codeïn krystallisirt in grossen vierseitigen Prismen des rhombischen Systems mit 1 Mol. Krystallwasser. Es zeichnet sich vor den übrigen Opiumalkaloïden durch seine viel leichtere Löslichkeit in Wasser aus; es schmilzt bei 150° C., zersetzt sich in höherer Temperatur, reagirt alkalisch und ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Es scheint ebenfalls narcotisch zu wirken.

Die Codeïnsalze sind neutral, krystallisirbar und in Wasser löslich.

Aehnlich dem Anilin, liefert das Codeïn mit Chlor, Brom, Cyan und Salpetersäure mehrfache Substitutionsproducte, Beim Erhitzen mit Natronkalk giebt es Methylamin und Trimethylamin.

Darstellung. Das Codeïn wird durch Ammoniak nicht gefällt, es bleibt daher bei der Darstellung des Morphins in der Lösung, aus der man Morphin und Narcotin durch Ammoniak abgeschieden hat. Die Lösung wird eingedampft, aus der concentrirten Lösung das Codeïn durch Kali gefällt und der Niederschlag mit Aether behandelt, der das Codeïn aufnimmt und beim Verdunsten in Krystallen absetzt. Darstellung.

Auch das Codeïn scheint nach seinem, dem Morphin analogen Verhalten zu Jodäthyl eine Nitrilbase zu sein.

Narcotin.

Narcotin: $C_{22}H_{23}N\Theta_7$. Das Narcotin krystallisirt in kleinen rhombischen Prismen, ist ohne Geschmack und ohne Reaction auf Pflanzenfarben, in Wasser und Alkalien unlöslich, dagegen löslich in Alkohol und Aether. Seine Lösungen drehen die Polarisationsebene nach rechts. Bei 170° C. schmilzt es, wird aber in höherer Temperatur zersetzt. Die physiologischen Wirkungen des Narcotins sind nicht genügend constatirt, jedenfalls ist es weniger giftig, als das Morphin. Das Narcotin ist eine nur schwache Salzbasis, die mit Säuren krystallisirbare Salze bildet, die theilweise durch Wasser schon zersetzt werden. Sie schmecken bitter und werden aus ihren Auflösungen durch Kali und Kalk gefällt. Auch mit gewissen Metalloxyden verbindet sich das Narcotin, verhält sich daher gewissermaassen wie ein Amid.

Darstellung.

Darstellung. Das Narcotin wird aus dem Opiumauszuge durch Ammoniak, zugleich mit Morphin gefällt. Behandelt man diesen Niederschlag mit Aether, so löst dieser das Narcotin auf. Ein grosser Theil des Narcotins, welches im Opium enthalten ist, bleibt aber bei der Extraction desselben mit Wasser ungelöst zurück und kann daraus durch salzsäurehaltiges Wasser ausgezogen werden. Aus dieser Lösung fällt man es durch kohlensaures Natron aus.

Zersetzungsproducte.

Zersetzungsproducte des Narcotins. Das Narcotin giebt einige theoretisch sehr interessante Zersetzungsproducte. Behandelt man es mit Oxydationsmitteln, so spaltet es sich unter Sauerstoffaufnahme in eine starke Salzbasis: Cotarnin und in Opiansäure:

$$\underset{\text{Narcotin}}{C_{22}H_{23}N\Theta_7} + H_2\Theta = \underset{\text{Cotarnin}}{C_{12}H_{13}N\Theta_3} + \underset{\text{Opiansäure}}{C_{10}H_{10}\Theta_5}$$

Cotarnin.

Cotarnin: $C_{12}H_{13}N\Theta_3$, ist eine starke, in farblosen Prismen krystallisirende organische Base, die deutlich alkalisch reagirt, sehr bitter schmeckt, in kochendem Wasser leicht löslich ist und sich mit Säuren zu wohl krystallisirbaren Salzen vereinigt. Das Platindoppelsalz erhält man auch unmittelbar durch Behandlung von Narcotin mit Platinchlorid. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure geht es in eine stickstofffreie Säure: Cotarninsäure: $C_{11}H_{12}\Theta_5$, die wahrscheinlich zweibasisch ist und in salpetersaures Methylamin über.

Opiansäure.

Opiansäure: $C_{10}H_{10}\Theta_5$. Farblose, kleine prismatische Krystalle von schwach bitterem Geschmack und saurer Reaction. Die Opiansäure schmilzt beim Erwärmen und ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. Mit Basen bildet sie neutrale krystallisirbare Salze, die 1 At. Metall enthalten. Sie ist sonach einbasisch. Beim Erhitzen mit Kalilauge spaltet sich die Opiansäure in Meconin und eine andere Säure, die Hemipinsäure:

$$\underset{\text{Opiansäure}}{2(C_{10}H_{10}\Theta_5)} = \underset{\text{Meconin}}{C_{10}H_{10}\Theta_4} + \underset{\text{Hemipinsäure}}{C_{10}H_{10}\Theta_6}$$

Bei der Behandlung mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure liefert die Opiansäure ebenfalls Hemipinsäure.

Behandelt man die Opiansäure mit Wasserstoff *in statu nascendi*, so verwandelt sie sich ebenfalls in Meconin:

$$\underset{\text{Opiansäure}}{C_{10}H_{10}\Theta_5} + 2H = \underset{\text{Meconin}}{C_{10}H_{10}\Theta_4} + H_2\Theta$$

Digitized by Google

Meconin. **Meconin**: $C_{10}H_{10}\Theta_4$, stellt in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Krystalle dar, die bei 110° C. schmelzen. Es ist ein indifferenter Körper und wird mit Schwefelsäure erwärmt purpurfarben gelöst. Es findet sich fertig gebildet im Opium.

Hemipinsäure. **Hemipinsäure**: $C_{10}H_{10}\Theta_6$. Diese Säure krystallisirt in grossen geschobenen vierseitigen Prismen, schmeckt schwach sauer und ist sublimirbar. Sie ist schwer löslich und verbindet sich mit Basen zu zwei Reihen von Salzen: neutralen mit 2 At. und sauren mit 1 At. Metall. Sie ist sonach zweibasisch. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure verwandelt sich die Hemipinsäure in Hypogallussäure: $C_7H_6\Theta_4$, während gleichzeitig Jodmethyl entsteht.

Beim Erhitzen mit Kalikalk entwickelt das Narcotin Trimethylamin.

Von den übrigen Alkaloïden des Opiums ist zu bemerken, dass sie weniger genau studirt sind als die obigen und auch kein praktisches Interesse bisher darbieten. Wir werden nur ganz kurz ihre allgemeinen Charaktere angeben:

Thebaïn. **Thebaïn**: $C_{19}H_{21}N\Theta_3$. Farblose Krystalle, alkalisch reagirend, von scharfem Geschmack und wenig löslich in Wasser.

Narceïn. **Narceïn**: $C_{23}H_{29}N\Theta_9$. Farblose, kleine Prismen von schwach bitterem Geschmack, leicht löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Aether. Bei 145° schmelzbar. Wirkt schlafbringend.

Papaverin. **Papaverin**: $C_{20}H_{21}N\Theta_4$. In Wasser unlösliche, farblose Prismen; giebt schön krystallisirte Salze, wird mit concentrirter Schwefelsäure blau und ist nicht giftig.

Oxymorphin. **Oxymorphin** (Pseudomorphin): $C_{17}H_{19}N\Theta_4$. Glänzendes aus feinen Nadeln bestehendes Pulver. Nur in Alkalien löslich. Auch die Salze sind schwer löslich.

Rhoeadin. **Rhoeadin**: $C_{21}H_{21}N\Theta_3$. Kleine weisse, bei 232° schmelzende Prismen, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Ammoniak, Sodalösung und Kalkwasser; theilweise sublimirbar. Nicht giftig. Ist im Opium, aber auch in Papaver Rhoeas enthalten.

Alkaloïde der Cinchoneen.

Alkaloïde der Cinchoneen. In den Rinden verschiedener *Cinchonaarten*, die unter der generellen Bezeichnung Chinarinden in den Handel gebracht werden und sehr wirksame Arzneimittel darstellen, kommen neben Chinasäure, Chinagerbsäure, Chinaroth, anorganischen Salzen u. dgl. sehr wichtige Alkaloïde vor, nämlich:

Chinin	$C_{20}H_{24}N_2\Theta_2$
Cinchonin	$C_{20}H_{24}N_2\Theta$

Ausserdem gehören hierher die dem Chinin isomeren Basen: Chinidin und Conchinin, das dem Cinchonin isomere Cinchonidin und die nur in wenigen Chinarinden vorkommende Base Aricin, $C_{23}H_{26}N_2\Theta_4$.

Digitized by Google

Man nimmt an, dass in den gelben Rinden, besonders *China regia*, das Chinin vorherrsche, in den grauen das Cinchonin, während in den rothen beide Basen etwa in gleicher Menge vorhanden wären. Die anderen Alkaloïde scheinen auf einzelne Rinden beschränkt zu sein. Das wichtigste von allen diesen Alkaloïden ist das

Chinin.

Chinin. Syn. Chininum: $\Theta_{20}H_{24}N_2\Theta_2$. Aus einer ätherischen Lösung krystallisirt das Chinin mit 3 Mol. Krystallwasser in seideglänzenden Nadeln, aus seinen Lösungen in Säuren wird es aber als weisser käsiger Niederschlag gefällt, der zu einer weissen erdigen Masse eintrocknet.

In kaltem Wasser ist es sehr wenig löslich, auch in kochendem ziemlich schwierig, 1 Thl. Chinin bedarf nämlich 200 Thle. kochendes Wasser zur Auflösung, leichter löslich ist es übrigens in Kalkwasser und solchem, welches etwas Ammoniak oder Chlorkalium enthält. In Alkohol und Aether löst es sich leicht auf. Alkoholische Lösungen des Chinins lenken die Polarisationsebene des Lichtes nach links ab.

Das Chinin schmeckt intensiv und nachhaltig bitter, reagirt alkalisch und schmilzt erhitzt zu einer harzartigen Masse, bei etwa 120° C., in höherer Temperatur zersetzt es sich.

Ist ein sehr wichtiges, durch kein anderes zu ersetzendes Fiebermittel.

Chinin und namentlich seine Salze gehören zu den wirksamsten und segensreichsten Arzneimitteln. Das Chinin wirkt nämlich mit grosser Sicherheit fiebervertreibend und dem Gehalte an diesem Alkaloïde verdanken auch die Chinarinden ihren Ruf als Fiebermittel. Aus diesem Grunde werden letztere gegenwärtig, wo es sich um ein Fiebermittel handelt, selten mehr angewendet, da bei dem schwankenden Gehalte der Chinarinden, der Arzt die Dosis an wirklichem Heilmittel, die er giebt, gar nicht kennt. Man wendet daher das Chinin lieber gleich selbst an und zwar gewöhnlich in Form eines löslicheren Chininsalzes.

Chininsalze.

Das Chinin verbindet sich mit Säuren zu zwei Reihen von Salzen: neutralen und sauren. Die meisten sind krystallisirbar, sie schmecken intensiv bitter und werden ausser durch Alkalien, Platinchlorid und Gerbsäure, auch durch Oxalsäure gefällt. Die neutralen Salze sind in Wasser ziemlich schwierig löslich, die sauren reagiren sauer und sind leicht löslich.

Reaction auf Chinin.

Setzt man zur Lösung eines Chininsalzes Chlorwasser und hierauf sogleich kaustisches Ammoniak, so färbt sie sich schön grasgrün. Man benutzt dieses Verhalten zur Erkennung des Chinins, da es sehr charakteristisch und in hohem Grade empfindlich ist.

Schwefelsaures Chinin.

Schwefelsaures Chinin, neutrales: $2(\Theta_{20}H_{24}N_2\Theta_2)H_2S\Theta_4 + 7H_2\Theta$. Dieses Salz ist das in der Medicin als *febrifugum* am häufigsten gebrauchte Chininpräparat. Es krystallisirt in langen glänzenden Nadeln, die an der Luft bald Krystallwasser verlieren und zu einem weissen Pulver zerfallen. In reinem Wasser ist es schwierig, in angesäuertem leicht löslich, ebenso in Alkohol. Es schmeckt intensiv bitter.

Digitized by Google

Schwefelsaures Chinin, saures: $C_{20}H_{24}N_2\Theta_2, H_2S\Theta_4$, ist ebenfalls krystallisirbar. Längere Zeit bei 100° C. getrocknet, leuchtet es im Dunkeln. Es ist leicht löslich. Dieses Salz zeigt die Erscheinung der Fluorescenz (schillert blau).

Salzsaures Chinin.

Salzsaures Chinin: $C_{20}H_{24}N_2\Theta_2, HCl$, krystallisirt in seideglänzenden, in Wasser ziemlich leicht löslichen Nadeln. Auch dieses Salz wird in der Medicin viel verordnet. Von Salzen mit organischen Säuren ist das baldriansaure Chinin ärztlich angewendet.

Versetzt man die Lösung von schwefelsaurem Chinin mit Essigsäure und alkoholischer Jodtinctur, so scheiden sich alsbald Krystalle einer ebensowohl durch ihre Zusammensetzung, wie durch ihr optisches Verhalten merkwürdigen Verbindung: des

Schwefelsaures Jodchinin.

Schwefelsauren Jodchinins: $C_{20}H_{24}N_2\Theta_2, J_2, H_2S\Theta_4 + 5H_2\Theta$, aus. Dasselbe krystallisirt in grossen dünnen Platten, welche das Licht wie Turmalin polarisiren. Im reflectirten Lichte erscheinen sie grün metallglänzend, wie die Flügeldecken der Canthariden, im durchfallenden fast farblos. Legt man zwei Platten so aufeinander, dass sich ihre Längsrichtungen im rechten Winkel schneiden, so lassen sie kein Licht mehr durch.

Darstellung.

Darstellung des Chinins. Das Chinin ist am reichlichsten in der Königs-Chinarinde: *China regia* von *Cinchona Calisaya*, enthalten und wird daraus gewonnen, indem man die Rinde mit schwefelsäurehaltigem Wasser erschöpft, aus der Lösung durch kohlensaures Natron, oder Magnesia die Basen ausfällt und aus dem Niederschlage das Chinin durch Aether auszieht. Das schwefelsaure Chinin erhält man im Grossen, indem man die Chinarinden mit salzsäurehaltigem Wasser erschöpft, die Lösung durch kohlensaures Natron fällt und den Niederschlag mit kochendem Alkohol behandelt. Man neutralisirt die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und erhält beim Verdunsten schwefelsaures Chinin krystallisirt, während schwefelsaures Cinchonin in der Mutterlauge bleibt.

Das Chinin ist eine tertiäre Diaminbase, denn es giebt mit Jodmethyl und Jodäthyl nichtflüchtige, stark alkalische Ammoniumbasen.

Chinoïdin.

Chinoïdin. Unter dieser Bezeichnung wird ein Fiebermittel angewendet, welches man in den Chininfabriken, durch Fällung der Mutterlaugen des Chinins mit Alkalien als harzartigen, braunen, intensiv bittern Niederschlag erhält. Das Chinoïdin enthält häufig Chinidin und Chinin, verunreinigt durch gewisse harzartige Stoffe.

Cinchonin.

Cinchonin: $C_{20}H_{24}N_2\Theta$. Das Cinchonin krystallisirt in kleinen vierseitigen Prismen, die intensiv bitter schmecken, in kochendem Wasser schwer, in Alkohol leichter, aber gar nicht in Aether löslich sind. Die Lösungen reagiren alkalisch. Bei 165° C. schmilzt das Cinchonin und zersetzt sich in höherer Temperatur. Es wirkt weniger fiebervertreibend als das Chinin, gleicht ihm aber in seinem übrigen Verhalten sehr. Seine Lösungen sind dextrogyr. Mit Kalihydrat erhitzt, liefert es wie auch das Chinin Chinolin und homologe Basen, es bildet mit Säuren zwei Reihen von Salzen, die denen des Chinins gleichen, aber leichter löslich sind als diese. Das neutrale schwefelsaure Cinchonin bildet grosse perlmutterglänzende Krystalle.

Darstellung.

Darstellung. Am reichsten an Cinchonin sind die grauen Chinarinden (*China Loxa*, *China Huanuco*). Die Darstellung des Cinchonins, resp. die Trennung desselben von Chinin ist beim Chinin angegeben. Sie beruht auf der leichteren Krystallisirbarkeit des schwefelsauren Chinins, oder auf der Löslichkeit des Chinins in Aether.

Auch das Cinchonin ist eine tertiäre Diaminbase.

Mit Chlor und Brom giebt es mehrere Substitutionsderivate.

Oxycinchonin.

Behandelt man Dibromcinchonin: $C_{20}H_{22}Br_2N_2O$, mit alkoholischer Kalilauge, so erhält man eine dem Chinin isomere, aber damit nicht identische Base: das Oxycinchonin.

Dem Cinchonin sehr nahe steht die im Chinoidin und in den Pitoyarinden enthaltene mit dem Chinin isomere Base Conchinin.

Chinidin.

Chinidin: $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2H_2O$. Diese dem Chinin isomere Basis findet sich vorzüglich in einigen im Handel vorkommenden Chinoïdinsorten.

Das Chinidin krystallisirt in grossen glasglänzenden Prismen, die in Aether sehr schwer, in Alkohol aber leicht löslich sind, beim Erhitzen schmelzen und sich in höherer Temperatur zersetzen. Die Lösungen drehen die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts.

Die Chinidinsalze unterscheiden sich von den Chininsalzen hauptsächlich dadurch, dass sie in Wasser leichter löslich sind.

Das Chinidin wird aus dem Chinoïdin im Grossen in den Chininfabriken dargestellt und dem Chinin nicht selten beigemischt. Ueber seine arzneilichen Wirkungen scheinen keine Erfahrungen vorzuliegen.

Cinchonidin.

Cinchonidin: $C_{20}H_{24}N_2O$. Diese dem Cinchonin isomere Base kommt in einigen Chinarinden des Handels: der *China Bogota* und der *China Maracaibo*, vor.

Wasserfreie, grosse glasglänzende Krystalle, die bei 175° C. schmelzen und in höherer Temperatur sich zersetzen. In Aether sind sie ziemlich schwer löslich, leicht dagegen in Weingeist. Seine Lösungen drehen die Polarisationsebene des Lichtes nach links, während die des damit isomeren Cinchonins dieselbe nach rechts drehen.

Die Darstellung des Cinchonidins entspricht der des Chinins.

Aricin.

Aricin: $C_{23}H_{26}N_2O_4$. Diese Base kommt in der *Cusco-* und *Jaën-China* vor und krystallisirt in langen Prismen, die in Alkohol leicht, in Aether schwierig und in Wasser beinahe gar nicht löslich sind. Das Aricin schmeckt schwach bitter, reagirt alkalisch und zersetzt sich bei höherer Temperatur.

Concentrirte Salpetersäure löst das Aricin mit charakteristisch grüner Farbe. Die Salze des Aricins sind leicht löslich und meist krystallisirbar. Durch Alkalien werden sie gefällt.

Die Darstellung des Aricins ist der der übrigen Basen analog.

Alkaloïde der Strychneen.

Alkaloïde der Strychneen.

In den Früchten und auch anderen Theilen der *Strychnos*arten (Familie *Apocyneae*), namentlich in den Samen und der Rinde von *Strychnos Nux vomica*, in *Strychnos Tieuté* und *Strychnos Ignatii*, ferner in dem Holze von *Strychnos colubrina* sind zwei sehr giftige Alkaloïde enthalten, nämlich:

Strychnin $Є_{21} H_{22} N_2 Θ_2$
Brucin $Є_{23} H_{26} N_2 Θ_4$.

Strychnin.

Strychnin: *Strychninum*: $Є_{21} H_{22} N_2 Θ_2$. Das Strychnin ist vorzugsweise in den sogenannten Brechnüssen: *Nux vomica* (Krähenaugen), enthalten: den in den Früchten des Krähenaugenbaums (*Strychnos Nux vomica*) liegenden platten Samen, die bekanntlich sehr giftig sind und auch als Arzneimittel gebraucht werden. Der in den Wäldern Java's vorkommende Strauch: *Strychnos Tieuté*, aus welchem die Eingeborenen ein furchtbares Pfeilgift zur Vergiftung ihrer Waffen bereiten, das unter dem Namen *Upas Tieuté* bekannt ist, enthält ebenfalls Strychnin, ebenso ist in den Samen von *Strychnos Ignatii*, eines Schlingstrauches der Philippinen, die unter dem Namen Ignatiusbohnen (*fabae St. Ignatii*) bekannt sind, Strychnin enthalten und zwar reichlicher als in den übrigen Strychneen.

Das Strychnin krystallisirt in farblosen vierseitigen Säulen, die einen ausserordentlich bitteren Geschmack besitzen und in Wasser und wasserfreiem Alkohol kaum löslich sind, in kochendem wasserhaltigen Alkohol sich dagegen auflösen, beim Erkalten der Lösungen aber wieder herausfallen. Die Lösungen reagiren alkalisch und lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Beim Erhitzen zersetzt sich das Strychnin ohne zu schmelzen. Es ist eines der stärksten Gifte, mit einer besonderen Beziehung zum motorischen Theil des Nervensystems. Schon sehr kleine Mengen genügen, um bei Thieren heftige tetanische Krämpfe hervorzurufen, wenige Grane tödten Menschen unter den Erscheinungen des Starrkrampfs. In Minimaldosen findet es aber als Arzneimittel bei Nervenlähmungen u. s. w. Anwendung.

Sehr giftig, und ruft Tetanus hervor.

Strychninsalze.

Mit Säuren verbindet sich das Strychnin zu krystallisirbaren Salzen, die leichter löslich sind als das reine Strychnin, so wie dieses höchst bitter schmecken und selbem an giftiger Wirkung nicht nachstehen. Schwefelcyanwasserstoff scheidet aus ihren Lösungen schwefelcyanwasserstoffsaures Strychnin in sternförmig gruppirten Krystallen ab.

Von den Strychninsalzen werden folgende ärztlich angewendet:

S.. eter- sau· Stryc ·in.

Salpetersaures Strychnin: $Є_{21} H_{22} N_2 Θ_2, HNΘ_3$. Krystallisirt in weissen perlmutterglänzenden Nadeln, verpufft beim Erhitzen schwach und ist in Wasser und Weingeist löslich. Es ist das am häufigsten ärztlich angewendete Strychninsalz.

Digitized by Google

Schwefelsaures Strychnin.

Schwefelsaures Strychnin: $2(C_{21}H_{22}N_2O_2), H_2SO_4 + 7H_2O$, stellt kleine, in kaltem Wasser lösliche Prismen dar.

Salzsaures Strychnin.

Salzsaures Strychnin: $C_{21}H_{22}N_2O_2, HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$. In Wasser leicht lösliche Krystallwarzen. Platinchlorid fällt aus der Lösung Strychnin-Platinchlorid: $2(C_{21}H_{22}N_2O_2)\ 2HCl, PtCl_4$.

Essigsaures Strychnin.

Essigsaures Strychnin ist ein sehr leicht lösliches Salz.

Erkennung des Strychnins.

Das Strychnin lässt sich durch zwei sehr charakteristische Reactionen erkennen, auch wenn nur sehr geringe Mengen desselben vorhanden sind. Fügt man nämlich zu reinem Strychnin etwas chromsaures Kali und dann etwas concentrirte Schwefelsäure, so tritt eine schön violettblaue Färbung ein, die allmählich in Roth übergeht. Durch Bleisuperoxyd und concentrirte Schwefelsäure, die eine Spur von Salpetersäure enthält, tritt eine intensive dunkelblaue Färbung ein, die alsbald in Violettroth übergeht. Auch mit Strychninsalzen treten beide Reactionen ein.

Das Strychnin ist nach seinem Verhalten zu den Jodverbindungen der Alkoholradicale eine tertiäre Diaminbase.

Darstellung.

Darstellung. Man stellt das Strychnin gewöhnlich aus den Krähenaugen dar. Dieselben werden gepulvert mit kochendem Wasser erschöpft, die Lösung zur Syrupsdicke abgedampft und mit Kalkhydrat vermischt. Der Niederschlag, welcher Strychnin und Brucin enthält, wird mit Alkohol ausgekocht und die Lösung verdampft, wobei das Strychnin zuerst auskrystallisirt.

Brucin.

Brucin: $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$. Das Brucin ist steter Begleiter des Strychnins, findet sich aber besonders reichlich, nach Einigen ohne Strychnin in der falschen Angusturarinde.

Das Brucin krystallisirt mit 4 Mol. Krystallwasser in farblosen, vierseitigen Prismen, die in Wasser wenig, nicht in Aether, aber leicht in Alkohol löslich sind. Das Brucin zersetzt sich beim Erhitzen, nachdem es sein Krystallwasser verloren hat, es schmeckt intensiv bitter und wirkt auf den thierischen Organismus ähnlich wie Strychnin, nur minder heftig. Seine Lösungen lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Durch Salpetersäure wird es charakteristisch roth gefärbt, eine Eigenschaft, die dem Strychnin abgeht. Um zu sehen, ob Strychnin Brucin beigemengt enthält, hat man daher nur mit Salpetersäure zu behandeln. Bei der Einwirkung concentrirter Salpetersäure entwickelt sich dabei Salpetrigsäure-Methyläther und auf Zusatz von Wasser scheidet sich eine schwache Nitrobase: $C_{20}H_{22}(NO_2)_2O_5$: Cacotelin, in gelben Krystallen aus, während die Lösung Oxalsäure enthält. Beim Erwärmen mit Braunstein und Schwefelsäure liefert das Brucin Methylalkohol.

Erkennung von Brucin im Strychnin.

Cacotelin.

Die Salze des Brucins sind krystallisirbar und denen des Strychnins sehr ähnlich, nur löslicher.

Das Brucin ist eine tertiäre Diaminbase und enthält keinen vertretbaren Wasserstoff mehr. Behandelt man es mit Aethyljodür, so verwandelt es sich in die Jodverbindung eines Diammoniums, welche durch Kali nicht zersetzt wird, aber mit Silberoxyd behandelt, das Oxydhydrat dieses Diammoniums: $C_{26}H_{32}N_2O_5, H_2O$ liefert.

Digitized by Google

Mit Aethylenbromür vereinigt sich das Brucin ebenfalls zu dem Bromür eines Diammoniums.

Darstellung. In der Mutterlauge, aus der bei der Darstellung des Strychnins dieses auskrystallisirt ist, bleibt noch Brucin und ein Theil des Strychnins. Man neutralisirt mit sehr verdünnter Salpetersäure und lässt die Salze auskrystallisiren, wobei ebenfalls wieder zuerst das salpetersaure Strychnin krystallisirt, während das salpetersaure Brucin in der Mutterlauge bleibt. Man löst das salpetersaure Brucin in Wasser und fällt das Brucin durch Ammoniak aus. Darstellung.

Alkaloïde der Harmalasamen.

In den Samen von *Peganum Harmala*, der in Südrussland heimischen Steppenraute, sind zwei Alkaloïde enthalten:

Harmalin $C_{13} H_{14} N_2 O$
Harmin $C_{13} H_{12} N_2 O$

Harmalin: $C_{13} H_{14} N_2 O$. Perlmutterglänzende, farblose Krystallschuppen, allmählich sich röthlich oder bräunlich färbend. Wenig löslich in Aether und Wasser, leicht löslich in Alkohol. Beim Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich dann. Harmalin.

Bildet mit 1 Mol. Säure krystallisirbare Salze.

Behandelt man das Harmalin mit Cyanwasserstoffsäure, so geht es in eine neue Base:

Hydrocyanharmalin, $C_{14} H_{15} N_3 O$, über, welche mit Säuren ebenfalls krystallisirbare Salze liefert. Hydrocyanharmalin.

Bei der Behandlung des Harmalins mit Salpetersäure bildet sich eine Nitroverbindung: das Nitroharmalin, $C_{13} H_{13} (NO_2) N_2 O$. Durch andere Oxydationsmittel wird das Harmalin in einen rothen Farbstoff: das Harmalaroth, verwandelt. Harmalaroth.

Durch Kochen mit einer Mischung von Salzsäure, Weinsäure und etwas Salpetersäure wird das Harmalin in Harmin verwandelt.

Harmin: $C_{13} H_{12} N_2 O$. Farblose, glänzende, rhombische Prismen, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, löslich in Alkohol. Harmin

Das Harmin ist eine schwächere Base wie das Harmalin, bildet aber mit 1 Mol. Säure schwer lösliche, krystallinische Salze.

Darstellung. Man erhält Harmalin und Harmin aus den Harmalasamen, indem man dieselben mit verdünnter Schwefelsäure, oder Essigsäure auszieht und die Lösung mit Kochsalz versetzt, wodurch die Basen als salzsaure Salze ausgeschieden werden. Dieselben werden in Wasser gelöst und nach der Entfärbung mit Thierkohle, durch wenig Ammoniak zuerst das Harmin und durch überschüssiges Ammoniak das Harmalin gefällt.

Digitized by Google

Alkaloide der Ranunculaceen und Colchiceen.

Alkaloïde der Ranunculaceen und Colchiceen.

Diese sind gewöhnlich sehr scharf und bewirken heftige Entzündungen der Schleimhäute. Sie finden sich in verschiedenen Theilen der hierher gehörigen Pflanzen, namentlich aber in den Wurzeln und Samen. Es gehören hierher:

Veratrin:	$C_{32}H_{52}N_2O_8$
Jervin:	$C_{30}H_{46}N_2O_3$
Delphinin:	$C_{27}H_{33}N_2O_2$
Colchicin:	$C_{17}H_{19}N\ O_5$

Der Name dieser Alkaloïde deutet vielfach schon ihr Vorkommen an. Wir handeln nur das Veratrin ausführlicher ab:

Veratrin.

Veratrin: $C_{32}H_{52}N_2O_8$. Dieses Alkaloïd kommt im Sabadillsamen (*Veratrum Sabadilla*) und in der weissen Nieswurzel (*Veratrum album*) vor.

Das Veratrin krystallisirt in farblosen, kleinen, an der Luft verwitternden Prismen, die unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether sind. Es schmeckt scharf, ist sehr giftig und erregt in sehr geringer Menge als Staub und in Auflösung heftiges Niesen. In der Wärme schmilzt es leicht zu einer harzartigen Masse und wird in höherer Temperatur zersetzt. Mit Schwefelsäure wird es gelb, roth und zuletzt violett. Seine Salze sind noch wenig gekannt.

Die Darstellung dieser Base ist ähnlich der der vorhergehenden.

Jervin.

Neben dem Veratrin findet sich in *Veratrum album* das Jervin: $C_{30}H_{46}N_2O_3 + 2H_2O$. Es krystallisirt in farblosen Prismen, die in Wasser nicht, wohl aber in Alkohol löslich sind. Seine Salze sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

In ihrem Vorkommen bis jetzt noch vereinzelt stehende Alkaloide.

Atropin.

Atropin: $C_{17}H_{23}N\,O_3$. Das Atropin ist in allen Theilen von *Atropa Belladonna* und *Datura Stramonium* enthalten, welche beide Pflanzen, namentlich aber der Saft, sehr giftig sind und als Arzneimittel mehrfach angewandt werden.

Das Atropin krystallisirt in feinen weissen Prismen, schmeckt unangenehm bitter und scharf und ist in Wasser und Alkohol löslich. Beim Erwärmen schmilzt es und zersetzt sich in höherer Temperatur. In Auflösung, auch seiner Salze, ist das Atropin leicht zersetzbar, unter Bildung von Ammoniak.

Mit Barytwasser in zugeschmolzenen Glasröhren erhitzt, spaltet sich das Atropin in Tropasäure: $C_9H_{10}O_3$, und in eine neue Base: Tropin, nach folgender Formelgleichung:

Digitized by Google

$$C_{17}H_{23}NO_3 + H_2O = C_9H_{10}O_3 + C_8H_{15}NO$$
Atropin — Tropasäure — Tropin

Die Tropasäure spaltet sich weiterhin in **Atropasäure** und **Isatropasäure** (vergl. S. 517 und 535). *Atropasäure und Tropin.*

Das **Tropin**, $C_8H_{15}NO$, krystallisirt aus Aether, in auch in Wasser und Alkohol leicht löslichen, farblosen, bei 61° schmelzenden Tafeln. Es bildet gut charakterisirte, krystallisirbare Salze.

Das Atropin ist ein **heftiges Gift** und bewirkt in kleinster Menge schon **Erweiterung der Pupille**, wenn es in die Augen gebracht wird.

Die Salze des Atropins sind leicht löslich und nur schwierig krystallisirbar. Sie wirken so wie das reine Atropin.

Das Atropin ist ein mehrfach angewandtes Arzneimittel.

Darstellung. Sie ist eine ähnliche, wie jene der übrigen nichtflüchtigen Alkaloide. Die zu Anfang der Blüthezeit gesammelte Tollkirsche wird ausgepresst, das Albumin des Saftes durch Aufkochen coagulirt und das Filtrat, bis auf ein geringes Volumen eingedampft, mit Kalilauge und Chloroform geschüttelt. Hierbei nimmt das Chloroform das Atropin auf und lässt es nach dem Abdestilliren des Ersteren zurück. Durch Binden an Schwefelsäure, Fällen aus der Lösung durch kohlensaures Kali und Umkrystallisiren aus Weingeist wird es rein erhalten. *Darstellung.*

Das früher unter dem Namen **Daturin** bekannte, aus Stechapfel dargestellte Alkaloïd ist mit Atropin identisch.

Von den Solaneen liefert *Lycium barbarum* ebenfalls ein Alkaloid:

Lycin: $C_5H_{11}NO_2$. Es giebt gut krystallisirende Salze, ist aber noch wenig studirt. *Lycin*

Cocain: $C_{17}H_{21}NO_4$. Diese Base ist in der *Coca*, den in Südamerika von den Indianern als Genussmittel benutzten Blättern von *Erythroxylon*arten enthalten, jedoch nur in geringer Menge. *Cocain.*

Das Cocaïn krystallisirt in kleinen farb- und geruchlosen Prismen, ist wenig löslich in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether. Es reagirt alkalisch, schmeckt bitter, schmilzt bei 98° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur.

Erhitzt man das Cocain mit Salzsäure, so spaltet es sich unter Aufnahme von 2 Mol. H_2O in **Benzoësäure**, **Methylalkohol** und eine neue Base: **Ecgonin**:

$$C_{17}H_{21}NO_4 + 2H_2O = C_7H_6O_2 + CH_4O + C_9H_{15}NO_3$$
Cocain — Benzoësäure — Methylalkohol — Ecgonin

Ecgonin: $C_9H_{15}NO_3 + H_2O$, krystallisirt in farblosen, glasglänzenden bei 198° schmelzenden in Wasser leicht löslichen Prismen. *Ecgonin.*

Die Cocablätter enthalten ausserdem noch ein wenig studirtes flüssiges und flüchtiges Alkaloid: **Hygrin**.

Digitized by Google

Die Salze des Cocains, welches die Säuren vollständig neutralisirt, haben geringe Neigung zur Krystallisation.

Darstellung. **Darstellung.** Man erschöpft die Cocablätter mit Regenwasser, fällt den Auszug mit Bleizucker, entfernt aus dem Filtrat das überschüssige Blei durch schwefelsaures Natron, concentrirt die Flüssigkeit, versetzt sie mit kohlensaurem Natron und schüttelt mit Aether, welcher das Cocain aufnimmt und nach dem Verdunsten hinterlässt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es gereinigt.

Physostigmin. **Physostigmin.** Syn. Eserin: $C_{15}H_{21}N_3O_2$. Diese Base ist in den Calabarbohnen, den äusserst giftigen Samen von *Physostigma venenosum*, einer *Leguminose Calabars* (Ober-Guinea), enthalten.

Gelbe, amorphe, schon bei + 45° schmelzende Masse, leicht löslich in Alkohol und Aether, Benzol, Chloroform, weniger leicht in Wasser, durch kochendes Wasser partiell zersetzt. Ist stark alkalisch, geschmacklos, aber äusserst giftig, lähmt die motorischen Nerven und bewirkt bedeutende Pupillencontraction. Es selbst, so wie auch seine Salze zersetzen sich in wässeriger Lösung an der Luft unter Rothfärbung.

Berberin. **Berberin:** $C_{20}H_{17}NO_4$. Dieses schwache Alkaloid ist in der Wurzel von *Berberis vulgaris*, in der Columbowurzel (*Cocculus palmatus*), in *Coscinium fenestratum* und in vielen anderen zu den *Anonaceen*, *Ranunculaceen* und *Menispermeen* zählenden Pflanzen, namentlich ostindischer, chinesischer oder auch wohl südamerikanischer Heimath, enthalten.

Es krystallisirt mit 6 Mol. Krystallwasser in lebhaft gelben Nadeln, schmilzt bei 120° C. und wird bei stärkerem Erhitzen zersetzt. Es löst sich in Wasser und bildet mit Säuren gelbgefärbte Salze, die leicht krystallisiren.

Hydroberberin. Durch Einwirkung von Wasserstoff *in statu nascendi* geht das Berberin unter Aufnahme von 2 At. H in eine stärkere, farblose, krystallisirbare Base über: das Hydroberberin: $C_{20}H_{21}NO_3$, welches in Wasser unlöslich, aber in Alkohol und Chloroform löslich ist. Es bildet mit Säuren krystallisirbare Salze und wird durch Oxydationsmittel wieder in Berberin zurückverwandelt.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert das Berberin zwei stickstofffreie Säuren, von welchen die eine, in ihrem Aussehen der Gallussäure sehr ähnlich, die Formel $C_8H_8O_4$ hat; sie ist wahrscheinlich der Protocatechusäure (vergl. S. 542) homolog.

Darstellung. Aus der Berberiswurzel erhält man das Berberin durch Extraction mit Wasser; Aufnehmen des Rückstandes der wässerigen Lösung in Weingeist und Verdunsten zur Krystallisation.

Piperin. **Piperin:** $C_{17}H_{19}NO_3$. Das Piperin ist in den verschiedenen Pfefferarten, namentlich *Piper nigrum et P. longum*, enthalten.

Das Piperin krystallisirt in farblosen, wohlausgebildeten Prismen, ist geruch- und geschmacklos (die bekannten Eigenschaften des Pfeffers sind also davon nicht abhängig), löst sich nicht in Wasser, aber leicht in

Digitized by Google

Alkohol und Aether. Es reagirt neutral und verbindet sich überhaupt nur schwierig mit Säuren.

Wird Piperin mit Natronkalk erhitzt, so entweicht eine flüchtige organische Base: das Piperidin, $C_5H_{11}N$ und im Rückstand bleibt eine harzartige, stickstoffhaltige Säure.

Erhitzt man Piperin mit alkoholischer Kalilösung, so spaltet es sich unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser in Piperinsäure und Piperidin:

$$\underset{\text{Piperin}}{C_{17}H_{19}NO_3} + H_2O = \underset{\text{Piperinsäure}}{C_{12}H_{10}O_4} + \underset{\text{Piperidin}}{C_5H_{11}N}$$

Piperinsäure.

Die Piperinsäure: $C_{12}H_{10}O_4$, ist ein hellgelbes, krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser und löslich in Alkohol und Aether. Sie ist einbasisch und liefert meist schwer lösliche Salze.

Schmelzendes Kalihydrat verwandelt sie in Protocatechusäure (vergl. S. 542), Essigsäure, Oxalsäure und Kohlensäure.

Hydropiperinsäure.

Durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht sie unter Aufnahme von 2 At. H in Hydropiperinsäure: $C_{12}H_{12}O_4$, über, die farblose, bei 63°C. schmelzende Krystalle darstellt und mit 1 At. Metall Salze bildet.

Piperidin.

Das Piperidin: $C_5H_{11}N$, welches auch direct aus den Senfsamen durch Destillation des alkoholischen Auszuges derselben, mit Kalihydrat vortheilhaft dargestellt werden kann, ist eine farblose, in Wasser lösliche Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction, die bei 106° C. siedet.

Mit Säuren bildet es meist leicht krystallisirbare, neutrale Salze.

Das Piperidin ist eine Imidbase; es enthält noch 1 At. durch Alkoholradicale vertretbaren Wasserstoffs, wie sein Verhalten zu Aethyljodür ergiebt. Es bildet sich nämlich die flüchtige Base Aethylpiperidin: $C_5H_{10}(C_2H_5)N$, welche erst bei abermaliger Einwirkung von Jodäthyl in die nichtflüchtige Jodverbindung des Diäthylpiperidinammoniums: $C_9H_{20}NJ$, übergeführt wird.

Behandelt man Piperidin mit salpetriger Säure, so werden die Elemente des Stickoxyds aufgenommen, Wasser wird ausgeschieden und es entsteht ein unangenehm aromatisch riechendes Oel, welches in Wasser ziemlich löslich und von neutraler Reaction ist: Nitroxylpiperidin, $C_5H_{10}N_2O$. Seine Bildung erfolgt nach der Formelgleichung:

$$2(C_5H_{11}N) + N_2O_3 = 2(C_5H_{10}N_2O) + H_2O$$

und man kann annehmen, dass das Nitroxylpiperidin Piperidin ist, in welchem der vertretbare typische Wasserstoff durch NO ersetzt ist, demnach:

$$\left.\begin{matrix} C_5H_{10}'' \\ NO \end{matrix}\right\} N.$$

Durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht das Nitroxylpiperidin wieder in Piperidin über, indem Ammoniak und Wasser austreten. Auch durch Salzsäure erfolgt diese Zurückverwandlung. Der vertretbare Wasserstoff des Piperidins kann auch durch Säureradicale, z. B. durch Benzoyl, ersetzt werden (Benzoylpiperidin).

Man erhält das Piperidin durch Auskochen der *Piper*arten mit Alkohol, Eindampfen unter Zusatz von Kalk und abermaliges Auflösen in Weingeist.

Sinapin.

Sinapin: $C_{16}H_{23}NO_5$. In den Samen von *Sinapis alba* als thiocyansaures Sinapin enthalten. Ist im freien Zustande nicht bekannt, da es

Digitized by Google

sehr leicht zersetzbar ist. Seine Salze krystallisiren. Kocht man sie mit Kali- oder Barythydrat, so zersetzt sich das Sinapin in eine farblose, zerfliessliche sehr starke Base: Sinkalin, $C_5H_{15}NO_2$, die wahrscheinlich identisch ist mit Neurin und Cholin (Trimethyl-Oxäthylammoniumhydroxyd vergl. S. 291) und in Sinapinsäure: $C_{11}H_{12}O_5$, eine krystallisirbare zweibasische Säure.

Es sind noch viele andere Alkaloide aus verschiedenen Pflanzen dargestellt, aber zum Theil nur sehr wenig gekannt und namentlich ihre Alkaloid-Natur mehrfach noch zweifelhaft. Wir führen namentlich auf: Hyoscyamin aus *Hyoscyamus niger* und *albus*, Emetin aus der Wurzel von *Cephaëlis Jpecacuanha*, Aconitin aus *Aconitum Napellus*, Delphinin aus den Samen von *Delphinium Staphisagria*, Corydalin aus den Wurzelknollen von *Carydalis tuberosa*.

Pyridin- und Chinolinbasen.

Pyridinbasen.

Pyridinbasen.

Diese Basen finden sich im Steinkohlentheer und in dem, durch trockne Destillation thierischer stickstoffhaltiger Stoffe erhaltenen sogenannten Thieröle: *Oleum Dippelii animale*.

Sie sind mit den Basen der Anilinreihe in der Zusammensetzung vollkommen übereinstimmend, ihnen sonach isomer, wie aus nachstehender Parallele sich ergiebt:

			Anilinreihe.
Pyridin	C_5H_5N	. . . . . .	unbekannt
Picolin	C_6H_7N	. . . . . .	Anilin
Lutidin	C_7H_9N	. . . . . .	Toluidin
Collidin	$C_8H_{11}N$	. . . . . .	Xylidin
Parvolin	$C_9H_{13}N$	. . . . . .	Cumidin

Alle diese Basen sind Nitrilbasen, wie ihr Verhalten gegen Jodäthyl, mit dem sie die Jodüre von Ammoniumbasen geben, zeigt. Ihre Radicale sind aber grossentheils noch unbekannt.

Man erhält diese Basen aus dem rectificirten Steinkohlentheer und dem Thieröl, indem man mit verdünnter Schwefelsäure schüttelt, die saure Lösung bis zur Austreibung nicht basischer flüchtiger Stoffe kocht und hierauf mit Kalihydrat destillirt, wobei die gemengten Basen übergehen; man befreit sie durch Schütteln mit Kalihydrat von Wasser und trennt sie hierauf durch fractionirte Destillation. Zuerst destilliren Methylamin, Trimethylamin, Butylamin und Amylamin, hierauf folgen sich in nachstehender Ordnung die Basen:

Pyridin.

Pyridin: C_5H_5N. Farblose, in jedem Verhältniss in Wasser lösliche, und bei 118,5° C. siedende Flüssigkeit von stechendem Geruch. Bildet mit Säuren in Wasser leicht lösliche Salze.

Digitized by Google

Mit Bromäthylen vereinigt es sich zu einer krystallisirten Verbindung: $C_2H_4{}'' \left\{ \begin{matrix} (C_5H_5{}''')N \\ (C_5H_5{}''')N \end{matrix} \right\} Br_2$, Aethylendipyridyldiammoniumjodür, es kommt demnach dem Pyridin die rationelle Formel $C_5H_5{}'''\} N$ zu.

Picolin: C_6H_7N. Diese mit Anilin isomere Base kommt zugleich mit diesem und Leucolin im Steinkohlentheer und Knochenöl vor. Es ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, durchdringendem Geruch und brennend bitterem Geschmack, die bei 135°C. siedet, aber schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich verdunstet. Es löst sich in allen Verhältnissen in Wasser, Weingeist und Aether, reagirt alkalisch und bildet mit Säuren schwierig krystallisirbare, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Salze. Chlorkalk färbt es nicht violett wie Anilin. Picolin.

Lutidin: C_7H_9N. Bei 154°C. siedendes, leichtes, in Wasser wenig lösliches Oel, aromatisch riechend, mit Säuren leicht lösliche Salze bildend. Lutidin.

Collidin: $C_8H_{11}N$. Farbloses, bei 179°C. siedendes, in Wasser unlösliches Oel, von alkalischer Reaction, leicht löslich in Alkohol und Aether, mit Säuren zerfliessliche Salze bildend. Collidin.

Parvolin: $C_9H_{13}N$. Ist, noch nicht genau studirt, in den bei höherer Temperatur übergehenden Antheilen der obengenannten Oele enthalten. Parvolin.

Chinolinbasen.

Bei der Destillation von Chinin, Cinchonin, Strychnin und verschiedener anderer nichtflüchtiger Basen mit Kalihydrat erhält man als Destillat eine ölige Flüssigkeit von basischen Eigenschaften. Man hat sie früher für eine bestimmte Base gehalten und Chinolin genannt, es hat sich aber später gezeigt, dass es ein Gemenge mehrerer Basen ist, worunter Picolin, Lutidin und Collidin, die bei der fractionirten Destillation zuerst übergehen; über 200°C. aber destilliren andere flüchtige Basen über, nämlich: Chinolinbasen.

Chinolin (Leucolin): C_9H_7N. Bei 238°C. siedende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit von 1,085 specif. Gewicht, mit Säuren meist leicht krystallisirende Salze bildend. Bei 260°C. destillirt Leucolin.

Lepidin: $C_{10}H_9N$, und bei 268°C. Lepidin und Cryptidin.

Cryptidin: $C_{11}H_{11}N$. Beides ölige Flüssigkeiten von basischen Eigenschaften.

Erwärmt man Chinolin mit Amyljodür, so erhält man Amyl-Chinolinjodür: C_5H_{11}, C_9H_7NJ, welches beim Erwärmen mit Kali einen schönen blauen Farbstoff: $C_{28}H_{35}N_2J$ liefert. Derselbe krystallisirt in prachtvoll grünen Blättchen mit metallischem Reflex, die bei 100° schmelzen,

Digitized by Google

in Wasser und Aether unlöslich, in warmem Alkohol aber leicht löslich sind. Lepidin liefert einen ausserordentlich ähnlichen Farbstoff, $C_{30}H_{39}N_2J$.

Cyanin. Beide werden unter dem Namen **Cyanin** in den Handel gebracht und können als sehr empfindliche Reagentien auf Säuren und Basen benutzt werden. Die intensiv dunkelblaue weingeistige Lösung derselben wird durch alle, auch die schwächsten Säuren **entfärbt** und die farblose, nur eine Spur von Säure enthaltende Lösung durch alle Basen wieder **blau gefärbt**.

Achte Gruppe.

Amidartige stickstoffhaltige Verbindungen.

Unter dieser Bezeichnung fassen wir eine Gruppe stickstoffhaltiger, meist krystallisirbarer organischer Verbindungen zusammen, die zum grossen Theile bisher entweder nur im Thierorganismus aufgefunden wurden und diesem eigenthümlich zu sein scheinen, oder die als Zersetzungsproducte gewisser, dem Thierorganismus eigenthümlicher Verbindungen auftreten. Ihr Charakter ist im Allgemeinen der der Amide und der Amidosäuren. Sie verbinden sich nämlich meistentheils, ebensowohl mit Säuren wie mit Basen, einige davon auch mit Salzen. Bei einigen ist der basische Charakter so ausgebildet, dass man sie zu den eigentlichen organischen Basen zählen könnte, bei anderen wieder ist dies nicht der Fall und verhalten sich dieselben eher wie schwache Säuren.

Diese Verbindungen sind sehr wahrscheinlich **Amide** und **Amidosäuren unbekannter Radicale.**

Wir zählen hierher folgende Verbindungen:

Glycocyamin. **Glycocyamin:** $C_3H_7N_3O_2$. Kleine weisse Krystalle, löslich in Wasser, namentlich in heissem, unlöslich in Alkohol und Aether. Das Glycocyamin verbindet sich mit 1 Mol. Säure zu krystallisirbaren Salzen, besitzt demnach basische Eigenschaften. Das salzsaure Salz liefert mit Platinchlorid ein krystallisirbares Doppelsalz.

Man erhält das Glycocyamin durch Einwirkung von Cyanamid auf Glycin, welche sich beide direct mit einander zu Glycocyamin vereinigen.

Nach dieser Bildungsweise könnte man das Glycocyamin als ein Amid betrachten, welches die Radicale **Cyan** und **Glycolyl** enthält und seine Zusammensetzung durch nachstehende typische Formel ausdrücken:

$$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 \qquad\qquad \left.\begin{matrix}H_5\\C_2H_2O''\end{matrix}\right\}N_2$$
$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad\qquad \left.CN'\right\}O$$

Typus — Glycocyamin

Glycocyamidin: $C_3H_5N_3O$. Noch wenig studirte, leicht lösliche Krystalle von alkalischer Reaction. Das Glycocyamidin ist eine starke Base und bildet mit Salzsäure salzsaures Glycocyamidin, mit Platinchlorid ein in gelben Nadeln krystallisirendes Doppelsalz. Glycocyamidin.

Man erhält das Glycocyamidin durch Erhitzen von salzsaurem Glycocyamin auf 160° C., wobei es 1 Mol. Wasser verliert und sich in salzsaures Glycocyamidin verwandelt. Aus dem salzsauren Salze erhält man durch Behandlung mit Silberoxyd die freie Base.

Die rationelle Formel des Glycocyamidins könnte daher geschrieben werden:

$$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 \qquad\qquad \left.\begin{matrix}H_3\\C_2H_2O''\\CN'\end{matrix}\right\}N_2$$

Typus — Glycocyamidin

Kreatin. $C_4H_9N_3O_2 + H_2O$. Wasserhelle, glänzende, vollkommen durchsichtige, schiefe rhombische Säulen, die bei 100°C. undurchsichtig matt werden und ihr Krystallwasser verlieren. Das Kreatin löst sich leicht in kochendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten wieder aus, in Alkohol ist es unlöslich, löst sich aber in verdünntem Weingeist. Die wässerige Lösung bewirkt keine Veränderung der Pflanzenfarben, schmeckt etwas bitter und zersetzt sich unter Schimmelbildung sehr leicht. In höherer Temperatur wird das Kreatin zersetzt. Beim Erhitzen mit starken Säuren zerfällt es in Kreatinin und Wasser: Kreatin wird durch starke Säuren in Kreatinin und Wasser.

$$\underset{\text{Kreatin}}{C_4H_9N_3O_2} = \underset{\text{Kreatinin}}{C_4H_7N_3O} + H_2O$$

Wird es mit Barytwasser gekocht, so zerlegt es sich in Sarkosin und Harnstoff: durch starke Basen in Sarkosin und Harnstoff zerlegt.

$$\underset{\text{Kreatin}}{C_4H_9N_3O_2} + H_2O = \underset{\text{Harnstoff}}{CH_4N_2O} + \underset{\text{Sarkosin}}{C_3H_7NO_2}$$

Mit Quecksilberoxyd gekocht, bildet das Kreatin unter Abscheidung von Quecksilber und Entwickelung von Kohlensäure oxalsaures Methyluramin:

$$2(\underset{\text{Kreatin}}{C_4H_9N_3O_2}) + 5HgO = H_2O + 2CO_2 + \underset{\text{oxalsaures Methyluramin}}{2(C_2H_7N_3), C_2H_2O_4} + 5Hg$$

Auch bei der Behandlung von Kreatin mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure erhält man Methyluramin und Oxalsäure.

Das Kreatin bildet mit Säuren leicht lösliche, sauer reagirende krystallinische Verbindungen.

Vorkommen. Das Kreatin ist ein wesentlicher Bestandtheil der gestreiften und glatten Muskelfaser aller höheren Thierclassen, es ist ausserdem im Harn, im Gehirn, im Blute und in der Amniosflüssigkeit aufgefunden. Vorkommen.

Darstellung. Fein zerhacktes Fleisch wird mit kaltem Wasser möglichst vollständig erschöpft, der Auszug zur Abscheidung des Albumins aufgekocht, das Filtrat mit Barytwasser versetzt, um die Phosphorsäure abzuscheiden und die von dem Barytniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, zur Syrupsconsistenz Darstellung.

Digitized by Google

verdunstet, zur Krystallisation hingestellt. Auch aus Kreatinin (s. d.) kann man Kreatin erhalten.

Das Kreatin erscheint seiner Zusammensetzung zu Folge dem Glycocyamin homolog, sein Zerfallen in Methylglycin (Sarkosin) und in Harnstoff, so wie überhaupt seine Umsetzungen machen es wahrscheinlich, dass es die Elemente des Sarkosins und des Harnstoffs *minus* Wasser enthält, oder dass es Methylglycocyamin ist. Dieses drückt die nachstehende rationelle Formel aus:

$$\left.\begin{array}{l}H_2\\H_2\\H_2\end{array}\right\}N_2 \quad \left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}O \qquad \left.\begin{array}{r}H_5\\C_2H_2O''\end{array}\right\}N_2 \quad \left.\begin{array}{r}CN\end{array}\right\}O \qquad \left.\begin{array}{r}H_4\\CH_3'\end{array}\right\}N_2 \quad \left.\begin{array}{r}C_2H_2O''\\CN'\end{array}\right\}O$$

Typus — Glycocyamin — Kreatin

Kreatinin.

Kreatinin: $C_4H_7N_3O$. Das Kreatinin krystallisirt in farblosen, schiefen rhombischen Säulen, ist löslich in Wasser und löst sich auch in siedendem Alkohol, woraus es aber beim Erkalten der concentrirten Lösungen wieder herausfällt. Die wässerige Lösung reagirt alkalisch und schmeckt im concentrirten Zustande wie verdünntes Ammoniak. Das Kreatinin treibt das Ammoniak aus seinen Salzen und verhält sich überhaupt wie eine starke Salzbase.

Verbindet sich mit Säuren

Mit Säuren verbindet es sich zu krystallisirbaren, meist löslichen Salzen und bildet mit Platinchlorid

Kreatinin-Platinchlorid: $2(C_4H_7N_3O)\,2HClPtCl_4$ welches in morgenrothen, durchsichtigen Säulen krystallisirt.

und mit Salzen.

Verhält sich das Kreatinin gegen Säuren als Base, so nähert es sich den Amidosäuren und den Amiden durch seine Fähigkeit, sich mit Salzen zu verbinden; so sind namentlich Verbindungen mit salpetersaurem Silberoxyd, mit Quecksilberchlorid und Chlorzink dargestellt.

Kreatinin-Chlorzink.

Das Kreatinin-Chlorzink: $2(C_4H_7N_3O), ZnCl_2$, erhält man in Gestalt eines körnig krystallinischen Niederschlages, durch Fällung einer Kreatininlösung mit einer concentrirten Chlorzinklösung. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich und in Weingeist unlöslich.

Das Kreatinin geht unter Wasseraufnahme unter verschiedenen Umständen in Kreatin über.

Wird das Kreatinin-Chlorzink durch Schwefelammonium zerlegt, wobei sich Schwefelzink und Chlorammonium bilden, so wird ein Theil des Kreatinins unter Aufnahme von Wasser in Kreatin verwandelt.

Auch in wässeriger Lösung geht das Kreatinin bei längerem Stehen, namentlich auch bei Gegenwart von Kalk, in Kreatin über.

Beim längeren Kochen mit Barythydrat spaltet es sich unter Wasseraufnahme in Ammoniak und Methylhydantoin: $C_4H_6N_2O_2$:

$$\underset{\text{Kreatinin}}{C_4H_7N_3O} + H_2O = \underset{\text{Methylhydantoin}}{C_4H_6N_2O_2} + NH_3$$

Methylhydantoin.

Methylhydantoin: $C_4H_6N_2O_2$, stellt farblose, bei 145° schmelzende, in höherer Temperatur sublimirende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle dar.

Bei der Behandlung mit Aethyljodür liefert das Kreatinin Aethyl-Kreatinin: $C_4H_6(C_2H_5)N_3O$, durch eine abermalige Behandlung von Kreatinin mit Jodäthyl findet eine weitere Substitution nicht mehr statt.

Digitized by Google

Vorkommen. Das Kreatinin ist ein Bestandtheil der Muskeln, des Blutes und Harns des Menschen, des Hundes, Pferdes und der Kälber. Wahrscheinlich ist es auch im Fruchtwasser enthalten. Es entsteht ferner bei der Behandlung des Kreatins mit Säuren. Vorkommen.

Darstellung. Die einfachste Methode, Kreatinin darzustellen, besteht darin, Kreatin mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade abzudampfen. Das schwefelsaure Kreatinin, welches im Rückstande bleibt, wird durch kohlensauren Baryt zerlegt. — Aus dem Harn gewinnt man es, indem man denselben mit Kalkmilch fällt, das Filtrat im Wasserbade verdunstet und den syrupartigen Rückstand mit Chlorzink fällt. Das gefällte Kreatinin-Chlorzink wird mit Bleioxyd gekocht und das Filtrat eingedampft, wobei ein Gemenge von Kreatin und Kreatinin zurückbleibt, aus welchem man das Kreatinin durch kochenden Alkohol auszieht. Darstellung.

Kreatin und Kreatinin sind Producte des Stoffwechsels, namentlich des Muskelgewebes, ohne dass es bisher gelungen wäre, ihre Bildung zu deuten. Der Uebergang des Kreatins in Harnstoff ist übrigens ein Beweis, dass es bereits eines der Endproducte der Stoffmetamorphose ist.

Nach seiner einfachen Beziehung zum Kreatin muss das Kreatinin dieselben Radicale enthalten wie ersteres. Wir erhalten einen Ausdruck für seine Beziehungen durch die rationelle Formel:

$$\underset{\text{Typus}}{\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2} \qquad \underset{\text{Glycocyamidin}}{\left.\begin{matrix}H_3\\C_2H_2\Theta''\\CN'\end{matrix}\right\}N_2} \qquad \underset{\text{Kreatinin}}{\left.\begin{matrix}H_2\\CH_3'\\C_2H_2\Theta''\\CN'\end{matrix}\right\}N_2}$$

Xanthin. Syn. Xanthicoxyd, Harnige Säure. $C_5H_4N_4\Theta_2$. Dieser Körper stellt getrocknet ein gelblich-weisses Pulver dar, welches durch Reiben wachsglänzend wird. Ueber 150°C. erhitzt, wird es zersetzt. Unter dem Mikroskop zeigt es keine Spur von Krystallisation. Das Xanthin ist in kochendem Wasser, wenngleich schwierig, löslich (1 Thl. bedarf 723 Thle. kochendes Wasser zur Lösung) und auch in kaltem Wasser nicht unlöslich (1 Thl. bedarf 1950 Thle. kaltes Wasser zur Lösung). Die wässerigen Lösungen hinterlassen beim Abdampfen dasselbe in Gestalt einer sich abblätternden Haut. Leichter löst sich das Xanthin in Alkalien, seine Lösung in Ammoniak hinterlässt es nach dem Verdunsten in blättrigen Massen. Auch in Säuren löst es sich leicht. Xanthin.

Es sind Verbindungen des Xanthins mit Schwefelsäure, mit Salzsäure, mit Salpetersäure und von Basen namentlich mit Silberoxyd dargestellt, doch sind dieselben sehr wenig beständig und werden zum Theil schon durch Wasser zersetzt.

Dampft man die Lösung des Xanthins in Salpetersäure kochend ein, so bleibt ein gelber Rückstand, der sich mit Kali gelbroth färbt, welche Farbe beim Erhitzen in Violettroth übergeht.

Die Lösung des Xanthins in Salpetersäure giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag, der sich beim Kochen löst, beim Erkalten aber wieder herausfällt. Auch die ammoniakalische Lösung wird durch salpetersaures Silberoxyd gefällt: Xanthinsilberoxyd, $C_5H_4Ag_2N_4\Theta_3$. Xanthinsilberoxyd.

In Berührung mit Fermenten und Wasser geht das Xanthin in Harnsäure über.

Vorkommen. **Vorkommen.** Das Xanthin ist zuerst in gewissen Harnsteinen nachgewiesen worden. Seither wurde es aber auch im Harn aufgefunden, sowie als Bestandtheil mehrerer thierischer Gewebe und Organe, namentlich des Fleisches der Säugethiere und der Fische, endlich der Bauchspeicheldrüse erkannt. Es kann übrigens auch künstlich aus Guanin und Sarkin erhalten werden.

Zu den letztgenannten Stoffen steht es überhaupt in sehr naher Beziehung.

Darstellung. **Darstellung.** Aus den Harnsteinen, in denen es vorkommt, erhält man das Xanthin, indem man dieselben mit Kalilauge behandelt und aus der kalischen Lösung das Xanthin durch einen Strom von Kohlensäure niederschlägt. Aus Guanin erhält man es, indem man selbes in Salpetersäure auflöst, so lange mit salpetrigsaurem Kali versetzt, bis sich reichliche Entwickelung rother Dämpfe zeigt, dann mit Wasser verdünnt, das Herausfallende in kochendem Ammoniak löst und so lange mit Eisenvitriollösung vermischt, bis schwarzes Eisenoxyduloxyd sich abscheidet. Die filtrirte ammoniakalische Lösung hinterlässt beim Verdunsten Xanthin und schwefelsaures Ammoniak, welch letzteres mit kaltem Wasser ausgezogen wird.

Beim Erhitzen von Harnsäure mit concentrirter Schwefelsäure entsteht, neben anderen unten zu erwähnenden Producten, ein in Zusammensetzung und den meisten Eigenschaften mit dem Xanthin übereinstimmenden Körper, der sich aber dadurch unterscheiden soll, dass er weder mit Salzsäure noch mit Salpetersäure krystallisirbare Verbindungen liefert. Man hat ihn **Pseudoxanthin** genannt.

Pseudoxanthin.

Theobromin **Theobromin:** $\Theta_7 H_8 N_4 \Theta_2$. Dieses Amid ist in den Cacaobohnen, den Samen des Cacao- oder Chocoladebaums: *Theobroma Cacao*, enthalten. Wie obige Formel zeigt, erscheint es dem Caffeïn homolog und zeigt auch grosse Uebereinstimmung der Eigenschaften.

Das Theobromin ist ein weisses krystallinisches Pulver von schwach bitterem Geschmack, wenig löslich in Wasser, kaum in Alkohol und Aether, zum Theil unzersetzt sublimirbar. Es ist eine schwache Salzbase und liefert krystallisirbare, aber leicht zersetzbare Salze. Auch mit einigen Salzen, wie mit salpetersaurem Silber verbindet es sich. Behandelt man **Theobrominsilber:** $\Theta_7 H_7 Ag N_4 \Theta_2$, welches man durch Fällung einer ammoniakalischen Auflösung des Theobromins mit salpetersaurem Silber erhält, mit Methyljodür bei 100° C., so geht es unter Bildung von Jodsilber in **Caffeïn** über:

$$\underset{\text{Theobrominsilber}}{\Theta_7 H_7 Ag N_4 \Theta_2} + \underset{\text{Jodmethyl}}{\Theta H_3 J} = \underset{\text{Caffeïn}}{\Theta_8 H_{10} N_4 \Theta_2} + Ag J$$

Seine Zersetzungsproducte sind denen des Caffeïns ähnlich. Mit Kali erhitzt liefert es Methylamin.

Die Darstellung des Theobromins ist der des Caffeins entsprechend.

Chocolade. Die Cacaobohnen werden, wie bekannt, zur Bereitung der **Chocolade** angewendet, die durch Rösten, Entschälen und Zerreiben der Bohnen in einem

Digitized by Google

erwärmten Reibapparat (Chocolademaschine) und Versetzen mit Zucker und Gewürzen dargestellt wird. Dabei bildet das Mehl der Samen mit dem flüssig gewordenen, bei 40° C. schmelzenden Fett einen Brei, der in Formen zu Tafeln erstarrt. Die Cacaobohnen enthalten nämlich ausser Theobromin, an 40 bis 50 Proc. eines milde schmeckenden Fettes: Cacaobutter, ausserdem Gerbsäure, viel Legumin und etwas Stärkemehl.

Caffeïn. Syn. Theïn, Guaranin. Methyltheobromin: $C_8H_{10}N_4O_2$. Caffeïn.
Dieses Amid findet sich zunächst in den Kaffeebohnen und Kaffeblättern, man hat es aber ausserdem im Thee (in den Blättern des Theestrauchs), in den Blättern von *Ilex Paraguayensis* (Paraguay-Thee) und in den Früchten von *Paullinia sorbilis* (Guarana) nachgewiesen. Der Thee enthält bis zu 6 Proc., der Kaffee nur 1/2 Proc. davon.

Das Caffeïn krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in feinen seideglänzenden Nadeln, die bei 225° C. schmelzen und in höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. Es schmeckt schwach bitter, ist in kaltem Wasser schwer löslich, ebenso in Alkohol und Aether. Seine basischen Eigenschaften sind nur schwach ausgesprochen und es bildet mit Säuren krystallisirbare Salze, die aber schon durch Wasser zersetzt werden. Auch mit einigen Salzen, wie mit einfach Chlorquecksilber und mit salpetersaurem Silber, verbindet es sich.

Physiologische Wirkungen des Caffeïns.

Das Caffeïn bewirkt in grösserer Dose erhöhte Herzthätigkeit, Congestionen, Schlaflosigkeit, Zittern und Erscheinungen allgemeiner Nervenaufregung. Es hat daher an den bekannten Wirkungen des Thees und Kaffees wesentlichen Antheil. Zugleich verlangsamt es aber den Stoffwechsel und daher kommt es, dass Kaffee und Thee ihren Wirkungen nach, als indirecte Nahrungsmittel angesehen werden können.

Das in Brasilien aus der *Paullinia sorbilis* bereitete Arzneimittel Guarana verdankt, wie es scheint, dem Caffeïn seine Wirksamkeit.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält das Caffeïn aus dem Thee, indem man den wässerigen Auszug desselben mit basisch-essigsaurem Bleioxyd fällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit und das Caffeïn krystallisiren lässt. Auch durch Sublimation eines Theeextractes in einem Sublimationsapparate lässt es sich gewinnen. Wie man es aus dem Theobromin gewinnt, wurde oben erörtert.

Zersetzungsproducte.

Wichtigere Zersetzungsproducte des Caffeïns. Beim Erhitzen mit Kalihydrat liefert das Caffeïn, sowie das Theobromin Methylamin. Behandelt man es mit Barytwasser, so spaltet es sich unter Aufnahme von H_2O in eine stärkere Base: Caffeïdin: $C_7H_{12}N_4O$, und Kohlensäure:

$$\underset{\text{Caffeïn}}{C_8H_{10}N_4O_2} + H_2O = \underset{\text{Caffeïdin}}{C_7H_{12}N_4O} + CO_2$$

Bei längerem Kochen mit Barytwasser zerfällt das Caffeïdin weiter in Ammoniak, Methylamin und einen dem Alanin isomeren Körper, $C_3H_7NO_2$, möglicher Weise das Alanin der Fleischmilchsäure. Behandelt man das Caffeïn mit Chlor oder mit Salpetersäure, sohin mit Oxydations-

Digitized by Google

mitteln, so wird es unter Bildung von **Methylamin** und **Cyanwasserstoffsäure**, welche Letztere durch das Chlor sogleich eine weitere Veränderung erleidet, in **Amalinsäure** verwandelt:

$$\underset{\text{Caffeïn}}{2\,(\mathrm{C_8H_{10}N_4\Theta_2})} + 5\,\Theta = \underset{\text{Amalinsäure}}{2\,(\mathrm{C_6H_7N_2\Theta_4})} + \underset{\text{Blausäure}}{4\,(\mathrm{CNH})} + \mathrm{H_2\Theta}$$

Amalinsäure.

Amalinsäure: $\mathrm{C_6H_7N_2\Theta_4}$. Farblose, in Wasser schwer, in Alkohol unlösliche Krystalle, die durch Alkalien veilchenblau, durch Ammoniak bei Gegenwart von Luft violett gefärbt werden.

Die Verbindung mit Ammoniak löst sich in Wasser mit der Farbe des Murexids auf und giebt beim Verdunsten zinnoberrothe Prismen. Auf der Haut erzeugt die Amalinsäure rothe Flecke. Durch längere Einwirkung von Chlor geht sie in

Cholestrophan.

Cholestrophan: $\mathrm{C_5H_6N_2\Theta_3}$, über, einen dem Cholesterin ähnlichen, in breiten silberglänzenden Blättern krystallisirenden sublimirbaren Körper, der als **Dimethylparabansäure** betrachtet werden kann.

Es ist auch physiologisch nicht uninteressant, dass die Zersetzungsproducte des Caffeïns, mit denen der Harnsäure eine so grosse Analogie zeigen.

Die gegenseitigen Beziehungen zwischen Xanthin, Theobromin und Caffeïn erläutern nachstehende Formeln:

Typus

$$\text{Xanthin:}\quad \mathrm{C_5H_4N_4\Theta_2} = \left.\begin{array}{r}\mathrm{C_2N_2}''\\ \mathrm{C\Theta}''\\ \mathrm{C_2H_2\Theta}''\\ \mathrm{H_2}\end{array}\right\}\mathrm{N_2} \qquad \begin{array}{l}\mathrm{H_2}\}\\ \left.\begin{array}{l}\mathrm{H_2}\\ \mathrm{H_2}\\ \mathrm{H_2}\end{array}\right\}\mathrm{N_2}\end{array}$$

$$\text{Theobromin:}\quad \mathrm{C_7H_8N_4\Theta_2} = \left.\begin{array}{r}\mathrm{C_2N_2}''\\ \mathrm{C\Theta}''\\ \mathrm{C_3H_4\Theta}''\\ \mathrm{CH_3}'\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{N_2} \qquad \begin{array}{l}\mathrm{H_2}\}\\ \left.\begin{array}{l}\mathrm{H_2}\\ \mathrm{H_2}\\ \mathrm{H_2}\end{array}\right\}\mathrm{N_2}\end{array}$$

$$\text{Caffeïn:}\quad \mathrm{C_8H_{10}N_4\Theta_2} = \left.\begin{array}{r}\mathrm{C_2N_2}''\\ \mathrm{C\Theta}''\\ \mathrm{C_3H_4\Theta}''\\ (\mathrm{CH_3}')_2\end{array}\right\}\mathrm{N_2} \qquad \begin{array}{l}\mathrm{H_2}\}\\ \left.\begin{array}{l}\mathrm{H_2}\\ \mathrm{H_2}\\ \mathrm{H_2}\end{array}\right\}\mathrm{N_2}\end{array}$$

Diese drei Amide wären demnach homolog und enthielten die Radicale **Dicyan**, **Carbonyl** und **Glycolyl** oder **Lactyl**, **Theobromin** und **Caffeïn** aber ausserdem noch **Methyl**.

Praktische Bemerkungen über Thee und Kaffee.

Thee.

Thee. Mit diesem Namen bezeichnet man im Allgemeinen einen heissen Aufguss verschiedener, zum Theil heilkräftiger Pflanzen (Fliederthee, Chamillenthee u. s. w.), im engeren Sinne aber versteht man darunter jenes den Culturvölkern unentbehrlich gewordene Genussmittel, welches einen heissen Aufguss der Blätter von *Thea viridis* und *Thea Chinensis* darstellt, zwei Arten desselben staudenartigen Gewächses, des namentlich in China cultivirten Theestrauchs. Im Handel unterscheidet man zwei Arten des Thees: **grünen** und **schwarzen**.

Die Bestandtheile der Theeblätter sind: ein eigenthümliches ätherisches Oel (das Arom bedingend), Caffeïn, ein käsestoffähnliches Albuminat, Gerbsäure (in bedeutender Menge) und die allgemeinen Pflanzenbestandtheile. Von die-

Digitized by Google

sen Bestandtheilen gehen in den heissen Aufguss: den Thee, vorzugsweise ätherisches Oel, Gerbsäure und Caffeïn über, von ihnen sind auch die Wirkungen dieses Getränkes abhängig. Ein ähnliches Getränk wie der chinesische Thee ist der Paraguay-Thee, aus den Blättern einer Stechpalme, *Ilex Paraguayensis*, gewonnen und in einem Theile Südamerikas, Chile, Peru, la Plata etc. sehr allgemein gebraucht. Man geniesst ihn wie den chinesischen Thee. Unter dem Namen Ziegelthee benutzen endlich gewisse nomadische Völkerschaften des mittleren Asiens den Thee in Substanz, mit Blutwasser des Ochsen oder Schafes zu Kuchen geformt als Nahrungsmittel. In diesem Ziegelthee ist das eigentlich Nährende der käsestoffähnliche Bestandtheil des Thees, der durch Auskochen mit Salzwasser, Asche und Wasser und dergl. von den Nomaden instinctmässig in Lösung gebracht wird. Paraguay-Thee.

Kaffee. Die Samen von *Coffea arabica*: die Kaffeebohnen, liefern das Material für die Bereitung des Kaffees. Die Bestandtheile der Kaffeebohnen sind ausser den allgemeinen Pflanzenstoffen, Caffeïn, Kaffeegerbsäure, Fett, Legumin und Zucker. Durch die Operation des Röstens werden aromatische brenzliche Producte erzeugt, die noch nicht näher studirt sind, aber zu den Eigenschaften und Wirkungen des Kaffees wesentlich beitragen. Kaffee.

Die Wirkungen des Kaffees auf den thierischen Organismus sind denen des Thees analog. Es ist bemerkenswerth, dass in beiden das Caffeïn von einer Gerbsäure und von einem eiweissartigen Körper begleitet wird und dass auch im Paraguay-Thee das Caffeïn die Hauptrolle spielt, so dass also der Volksinstinct in allen Theilen der Welt nach Genussmitteln griff, die bei aller sonstigen Verschiedenheit dieselben wirksamen Bestandtheile enthalten. Was für eine Bedeutung das Caffeïn für den Organismus hat, ausser derjenigen, den Stoffwechsel zu verlangsamen und dadurch indirect zum Nahrungsmittel zu werden, ist vorläufig noch unaufgeklärt.

Guanin: $G_5H_5N_5\Theta$. Das Guanin stellt eine weisse bis gelblich-weisse amorphe Masse dar, die zusammenhängende Stücke bildet. Es lässt sich leicht pulvern, ist geruch- und geschmacklos, in Wasser, Alkohol und Aether beinahe unlöslich, löst sich aber leicht in Säuren und Alkalien auf. Es kann über 200°C. erhitzt werden, ohne sich zu verändern, stärker erhitzt aber zersetzt es sich. Guanin.

Wird Guanin mit Salpetersäure gelinde erwärmt, so löst es sich auf, ohne dass Gasentwickelung stattfindet. Nach dem Verjagen der Salpetersäure bleibt ein citronengelber Rückstand, der sich in Kali und Ammoniak mit tief gelbrother Farbe löst. Er enthält Xanthin und eine gelbe Nitroverbindung.

Durch salpetrige Säure wird das Guanin rasch in Xanthin verwandelt.

Durch Oxydation mit übermangansaurem Kali wird es in Harnstoff, Oxalsäure und eine andere: Oxyguanin genannte, aber nicht hinreichend studirte Verbindung übergeführt.

Mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt, liefert es Parabansäure (die unter gleichen Verhältnissen auch aus Harnsäure entsteht) Guanidin und Kohlensäure.

Das Guanin verbindet sich mit Säuren, mit Basen und mit Salzen.

Die Verbindungen des Guanins mit Säuren erhält man leicht durch

Auflösen des Guanins in den betreffenden Säuren in schönen Krystallisationen. Das salzsaure Guanin giebt mit Platinchlorid eine Doppelverbindung von Guanin-Platinchlorid: $2(\Theta_5 H_5 N_5 \Theta) 2 HCl PtCl_4 + 4 H_2\Theta$, die in pomeranzengelben Krystallen anschiesst.

Auch mit Jod- und Bromwasserstoffsäure sind Verbindungen des Guanins dargestellt.

Das Guanin verbindet sich ferner mit Quecksilberchlorid, Chlorcadmium, Chlorzink und salpetersaurem Quecksilberchlorid; auch eine Silberoxydverbindung ist dargestellt.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Guanin ist ein Bestandtheil des sogenannten Guanos, einer als Düngmittel in den Handel gebrachten Substanz, welche aus den Excrementen gewisser, an der Küste von Peru und Afrika auf mehreren Inseln hausender Vögel besteht. Es ist aber auch als Hauptbestandtheil der Spinnenexcremente nachgewiesen und findet sich auch in der Leber und Pancreasdrüse.

Darstellung.

Darstellung. Am besten erhält man das Guanin aus dem Guano, indem man denselben mit Kalkmilch kocht, das Filtrat mit Salzsäure neutralisirt, das nach längerem Stehen sich ausscheidende, mit wenig Harnsäure gemengte Guanin sammelt und mit Salzsäure kocht. Die Harnsäure bleibt dabei grösstentheils ungelöst, aus dem Filtrat scheidet sich salzsaures Guanin aus, welches man in wenig Wasser löst und mit Ammoniak neutralisirt, wobei das Guanin in farblosen, oder schwach gelblichen Flocken herausfällt.

Im Guanin kann man dreimal Cyan (oder einmal Tricyan) und Glycolyl annehmen und demnach seine typische Formel schreiben:

$$\left.\begin{matrix}\Theta_3 N_3''' \\ \Theta_2 H_2 \Theta'' \\ H_3\end{matrix}\right\} N_2 \qquad \text{Typus} \quad \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

Guanidin.

Guanidin: $\Theta H_5 N_3$. Farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle von alkalischem Geschmack. Verbindet sich mit Säuren zu wohlcharakterisirten Salzen und zieht aus der Luft Kohlensäure an, indem es sich damit zu einem krystallisirbaren, alkalisch reagirenden Salze verbindet.

Bildung. Das Guanidin entsteht aus dem Guanin neben Parabansäure nach folgender Formelgleichung:

$$\underset{\text{Guanin}}{\Theta_5 H_5 N_5 \Theta} + 3\Theta + H_2\Theta = \underset{\text{Parabansäure}}{\Theta_3 H_2 N_2 \Theta_3} + \underset{\text{Guanidin}}{\Theta H_5 N_3} + \Theta\Theta_2$$

Man kann es betrachten als ein Diamid des Cyans, als

$$\left.\begin{matrix}\Theta N' \\ H_5\end{matrix}\right\} N_2$$

Methyluramin.

Methyluramin. Syn. Methylguanidin: $\Theta_2 H_7 N_3$. Diese Verbindung ist ein Zersetzungsproduct des Kreatins durch Quecksilberoxyd und durch Braunstein und Schwefelsäure (vergl. 667), wobei sich oxalsaures Methyluramin bildet. Durch Kochen wird die Oxalsäure abgeschieden.

Das Methyluramin wird als eine ätzend ammoniakalisch schmeckende, zerfliessliche, schwer krystallisirbare Masse erhalten. Es ist flüchtig, fällt viele Oxyde aus ihren Auflösungen, im Ueberschusse des Fällungsmittels lösen sich aber die Niederschläge meist wieder auf, treibt das Ammoniak aus seinen Salzen aus und bildet mit Säuren wohlcharakterisirte, krystallisirbare Salze. Beim Erhitzen mit Kali liefert es neben Ammoniak Methylamin.

Aus seinem ganzen Verhalten geht hervor, dass das Methyluramin als Methylguanidin $\left.\begin{matrix} \Theta N' \\ \Theta H_3' \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2$ betrachtet werden kann.

Sarkin. Syn. Hypoxanthin. $\Theta_5 H_4 N_4 \Theta$. Farblose, mikroskopische Krystallnadeln, sich aus heiss bereiteten Lösungen beim Erkalten in Gestalt weisser Flocken absetzend; bei raschem Abdampfen der Lösungen bleibt es in der Form sich abblätternder Schuppen zurück. Sarkin.

In kaltem Wasser schwer, in kochendem leichter löslich, in Alkohol nur sehr wenig löslich. Das Sarkin löst sich auch in Säuren: verdünnter Salzsäure und in Salpetersäure, oder Schwefelsäure ohne Zersetzung und ebenso in Alkalien. Die Lösungen in Alkalien lassen das Sarkin beim Einleiten von Kohlensäure, oder bei Zusatz von Essigsäure fallen.

Das Sarkin lässt sich bis auf 150° C. ohne Veränderung erhitzen, bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich unter Bildung von Cyanwasserstoffsäure und Cyansäure.

Gegen rauchende Salpetersäure verhält sich das Sarkin ähnlich wie Guanin.

Das Sarkin vereinigt sich mit Säuren zu leicht krystallisirbaren Salzen und giebt auch mit Platinchlorid eine krystallinische Doppelverbindung. Aehnlich den Amidosäuren vereinigt es sich aber auch mit Basen und mit Salzen.

Das salpetersaure Silberoxyd-Sarkin: $\Theta_5 H_4 N_4 \Theta, AgN\Theta_3$, stellt farblose, aus feinen Nadeln bestehende Krystallschuppen dar, die in Wasser und in kalter Salpetersäure beinahe unlöslich sind. Durch Kochen dieser Verbindung mit einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wird sie in Sarkin-Silberoxyd $\Theta_5 H_3 Ag N_4 \Theta$ verwandelt.

Vorkommen. Das Sarkin ist bisher im Fleische des Pferdes, Ochsen und Hasen aufgefunden. Es findet sich auch in der Milz, dem Herzmuskel und wahrscheinlich den Nieren, der Thymus und Thyreoidea. Vorkommen.

Darstellung. Man gewinnt das Sarkosin aus der, nach dem Auskrystallisiren des Kreatins, aus der Fleischflüssigkeit bleibenden Mutterlauge, indem man dieselbe mit essigsaurem Kupferoxyd zum Kochen erhitzt, den ausgewaschenen Niederschlag, in Salpetersäure gelöst, mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt und die dabei sich abscheidenden Krystalle von salpetersaurem Silberoxyd-Sarkin durch Behandlung mit einer ammoniakalischen Silberlösung in Sarkosin-Silberoxyd verwandelt, endlich dieses letztere durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Darstellung.

Allantoin: $\Theta_4 H_6 N_4 \Theta_3$. Das Allantoin bildet wasserhelle, glasglän- Allantoin.

Digitized by Google

zende, farblose, prismatische Krystalle. Es ist geschmack- und geruchlos, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, ziemlich schwierig löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem, löslich in heissem Alkohol, unlöslich aber in Aether. Auch von kohlensauren und ätzenden Alkalien wird das Allantoin ohne Zersetzung aufgelöst. Beim Erhitzen zersetzt es sich und verbrennt ohne Rückstand. Wird Allantoin mit Alkalien gekocht, so verwandelt es sich in Oxalsäure und Ammoniak:

$$\underset{\text{Allantoin}}{C_4H_6N_4O_3} + 5H_2O = 2\underset{\text{Oxalsäure}}{(C_2H_2O_4)} + 4NH_3$$

Durch Bleisuperoxyd, oder Salpetersäure geht es in Harnstoff und eine noch wenig gekannte Säure über.

Lässt man eine Lösung von Allantoin in concentrirter Kalilauge längere Zeit stehen, so entsteht eine eigenthümliche Säure, Hydantoinsäure: $C_3H_6N_2O_3$.

Erwärmt man es gelinde mit Salzsäure oder Salpetersäure, so spaltet es sich in Allantursäure und Harnstoff:

$$\underset{\text{Allantoin}}{C_4H_6N_4O_3} + H_2O = \underset{\text{Harnstoff}}{C\,H_4N_2O} + \underset{\text{Allantursäure}}{C_3H_4N_2O_3}$$

Beide Zersetzungsproducte sind auch Zersetzungsproducte der Harnsäure.

Erhitzt man Allantoin mit Jodwasserstoffsäure, so wird Jod frei und das Allantoin zerfällt in Harnstoff und Hydantoin:

$$\underset{\text{Allantoin}}{C_4H_6N_4O_3} + 2HJ = \underset{\text{Hydantoin}}{C_3H_4N_2O_2} + \underset{\text{Harnstoff}}{CH_4N_2O} + 2J$$

Das Hydantoin bildet in Wasser lösliche farblose Krystalle. Es kann als ein Reductionsproduct der Allantursäure angesehen werden.

Behandelt man eine warme Allantoinlösung mit Natriumamalgam, so erhält man

Glycoluril: $C_4H_6N_4O_2$, kleine, octaëdrische, in Wasser ziemlich schwer lösliche Krystalle.

Wird Allantoin mit Barytwasser gekocht, so liefert es

Hydantoinsäure (Glycolursäure): $C_3H_6N_2O_3$, eine einbasische Säure, welche grosse, rhombische in heissem Wasser leicht lösliche Prismen darstellt.

Eine Lösung von Allantoin mit Hefe versetzt und bei 30°C. stehen gelassen, zersetzt sich unter Bildung von Harnstoff, oxalsaurem und kohlensaurem Ammoniak und einer noch nicht näher studirten Säure.

Das Allantoin geht mit mehreren Metalloxyden krystallisirbare Verbindungen ein, so mit Silber-, Quecksilber-, Kupfer-, Blei-, Cadmium- und Zinkoxyd.

Die Silberoxydverbindung: $C_4H_5AgN_4O_3$, fällt aus einer gesättigten Allantoinlösung auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak in weissen Flocken heraus. Mit Quecksilberoxyd verbindet sich das Allantoin wie der Harnstoff in mehreren Verhältnissen.

Digitized by Google

Vorkommen. Das Allantoin ist zunächst, daher sein Name, ein Bestandtheil der Allantoisflüssigkeit der Kühe, findet sich aber auch im Kälberharn, es ist gleichfalls im Hundeharn einige Male beobachtet. Vorkommen.

Bildung und Darstellung. Das Allantoin wird bei der Oxydation der Harnsäure durch verschiedene oxydirende Agentien, durch Bleisuperoxyd, Ferridcyankalium in alkalischer Lösung und durch activen Sauerstoff gebildet. Am leichtesten gewinnt man es aus dem Harne noch säugender Kälber, indem man selben bis zur Syrupsconsistenz verdunstet und die nach einigen Tagen ausgeschiedenen Krystalle von Allantoin durch Umkrystallisiren und Behandlung mit Thierkohle u. s. w. reinigt. Bildung und Darstellung.

Tyrosin: $C_9H_{11}NO_3$. Das Tyrosin stellt eine zusammenhängende, schneeweisse, seidenglänzende Masse dar, die aus feinen langen, übereinander gelagerten Nadeln besteht. Es ist geschmack- und geruchlos, sehr schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Wasser, unlöslich aber in Alkohol und Aether. In Säuren und Alkalien löst es sich leicht. Aus seiner Lösung in Ammoniak scheidet es sich beim Verdunsten in grösseren Krystallen ab. Säuren schlagen es aus der alkalischen Lösung wieder nieder. Beim Erhitzen wird es zersetzt und liefert dabei Phenol. Schmilzt man es mit Kalihydrat, so erhält man Paraoxybenzoësäure, Essigsäure und Ammoniak. Tyrosin.

Bei sehr vorsichtigem Erhitzen auf 270° liefert das Tyrosin eine wenig studirte Base: Aethyloxyphenylamin: $C_8H_{11}NO$.

Das Tyrosin verbindet sich mit Säuren und mit Basen. Die Verbindungen mit Säuren sind krystallisirbar, die mit Basen zum Theil krystallisirbar, zum Theil amorph; letztere reagiren stark alkalisch, erstere sauer.

Das Tyrosin liefert mehrere Substitutionsproducte.

Bei der Behandlung mit Salpetersäure liefert es zunächst salpetersaures Nitrotyrosin: $C_9H_{10}(NO_2)NO_3, HNO_3$, welches mit Ammoniak versetzt, Nitrotyrosin fallen lässt. Unter anderen Bedingungen, wenn man Tyrosin oder Nitrotyrosin mit Salpetersäure eindampft, erhält man Dinitrotyrosin: $C_9H_9(NO_2)_2NO_3$. Beide Nitroverbindungen sind krystallisirbar, von gelber Farbe und liefern denen des Tyrosins analoge Verbindungen mit Säuren und Basen.

Bromdampf wird von Tyrosin bei gewöhnlicher Temperatur reichlich absorbirt, es entwickelt sich Bromwasserstoff und das Tyrosin geht in Dibromtyrosin: $C_9H_9Br_2NO_3 + 2H_2O$, ein schön krystallisirtes Substitutionsproduct über, welches sich ebenfalls mit Säuren und Basen verbindet.

Durch längere Einwirkung von Chlor oder Brom bei höherer Temperatur verwandelt sich das Tyrosin in Chlor- oder Bromanil. Concentrirte Schwefelsäure erzeugt mehrere Sulfonsäuren, welche alle die Eigenschaft besitzen, durch Eisenchlorid violett gefärbt zu werden (empfindliche Reaction auf Tyrosin).

Aus dem Verhalten des Tyrosins folgt, dass es eine Amidosäure ist und ebenso geht daraus eine nahe Beziehung zu den aromatischen Säuren der sogenannten Salicylreihe hervor, allein über seine Constitution sind

die Ansichten getheilt. Man hat es als **Aethylamidosalicylsäure**, als **Aethylamidoparaoxybenzoësäure**, endlich als **Amidophloretinsäure** aufgefasst und es entsprechen dieser Auffassung nachstehende Formeln:

$$C_6H_4\begin{cases}\Theta C_2H_5\\ C\Theta_2NH_2\end{cases} \qquad C_6H_2(CH_3)_2\begin{cases}\Theta H\\ C\Theta_2NH_2\end{cases}$$

Aethylamidosalicylsäure Aethylamidoparabenzoësäure — Amidophloretinsäure

Vorkommen.

Vorkommen. Das Tyrosin ist im Thierorganismus in verschiedenen Geweben nachgewiesen, so in der Leber, der Bauchspeicheldrüse und zuweilen auch in der Milz; auch im Harn wurde es aufgefunden. In diesem seinem Vorkommen ist das Tyrosin immer von Leucin begleitet. Ausserdem ist es, wie es scheint, in der Cochenille fertig gebildet enthalten.

Bildung und Darstellung.

Bildung und Darstellung. Das Tyrosin bildet sich neben Leucin bei der Behandlung der Albuminate und ihrer Derivate, Horngewebe, Wolle etc. mit kaustischen Alkalien, oder mit Schwefelsäure und bei der Fäulniss dieser Verbindungen.

Am reichlichsten erhält man es aus Horn, oder Horngewebe, indem man diese Stoffe mehrere Stunden lang mit verdünnter Schwefelsäure kocht, mit Kalkmilch übersättigt, mit Schwefelsäure neutralisirt, das nach der Concentration sich ausscheidende Tyrosin in Natronlauge löst, durch kohlensaures Natron den gelösten Kalk ausfällt, dann abermals genau mit Schwefelsäure neutralisirt und mit Essigsäure übersättigt. Das ausgeschiedene Tyrosin wird durch Umkrystallisiren gereinigt.

Cystin.

Cystin: $C_3H_7NS\Theta_2$. Dieser schwefelhaltige Körper bildet farblose, durchsichtige, sechsseitige Tafeln und Blätter, die geruchlos und geschmacklos, ohne Reaction auf Pflanzenfarben sind, sich weder in Wasser noch in Alkohol lösen, wohl aber in Mineralsäuren und Oxalsäure. Von ätzenden und kohlensauren Alkalien wird das Cystin leicht aufgelöst, nicht aber von kohlensaurem Ammoniak. Aus seinen sauren Lösungen wird es am besten durch kohlensaures Ammoniak, aus seinen alkalischen durch Essigsäure gefällt. Beim Erhitzen schmilzt es und verbrennt mit blaugrüner Flamme. Durch Kochen mit kaustischem Kali wird es zersetzt; wird es mit einer Auflösung von Bleioxyd in Aetzkali gekocht, so scheidet sich alsbald Schwefelblei aus.

Mit den Säuren bildet das Cystin salzartige, leicht zersetzbare Verbindungen. Durch Salpetersäure wird es unter Bildung von Schwefelsäure zerstört.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Cystin ist ein Bestandtheil gewisser seltener Blasen- und Nierensteine, in neuerer Zeit ist es aber auch als Sediment im Harn und als Bestandtheil der Nieren und der Leber nachgewiesen.

Darstellung.

Darstellung. Am einfachsten erhält man das Cystin aus Cystin-Blasensteinen, indem man dieselben in kaustischem Kali auflöst und die Auflösung

Digitized by Google

kochend heiss mit Essigsäure übersättigt. Beim langsamen Erkalten scheidet sich das Cystin aus.

Cerebrin: $\text{Θ}_{17}H_{33}N\text{Θ}_3$. Dieser, auf unten zu beschreibende Weise aus dem Gehirn erhaltene Körper stellt ein weisses, lockeres, sehr leichtes Pulver dar, welches unter dem Mikroskop untersucht, aus kleinen sphärischen Molekülen besteht; es ist geruchlos und geschmacklos, unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol und Aether, aber löslich in kochendem Weingeist und Aether; seine Lösungen sind ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Wird das Cerebrin mit kochendem Wasser behandelt, so quillt es wie Stärke auf und verwandelt sich in eine Emulsion. Auch von verdünnten Alkalien und von Säuren wird das Cerebrin nicht aufgelöst. Von kochender Salzsäure, von Schwefelsäure und von Salpetersäure dagegen wird es zersetzt. Das Product der Zersetzung des Cerebrins durch Salpetersäure ist ein stickstofffreier, weisser, wachsartiger, in Alkohol und Aether löslicher Körper. Das Cerebrin ist sehr leicht zersetzbar. Schon bei 80° C. tritt Bräunung und theilweise Zersetzung ein, bei höherer Temperatur verbrennt es mit rother, russender Flamme. Cerebrin.

Es ist nicht gelungen, das Cerebrin mit Basen oder mit Säuren zu verbinden, obgleich man früher derartige Verbindungen erhalten zu haben glaubte und die Substanz deshalb auch Cerebrinsäure nannte.

Vorkommen und Darstellung. Das Cerebrin erhält man, indem man Gehirnmasse mit Barytwasser zu einer dünnen Milch zerreibt, hierauf zum Kochen erhitzt und das sich ausscheidende Coagulum mit siedendem Alkohol behandelt. Aus dem kochendheiss filtrirten, alkoholischen Auszuge scheidet sich ein Gemenge von Cholesterin und Cerebrin, nebst anderen Stoffen ab, das man mit kaltem Aether behandelt, wobei Cerebrin ungelöst zurückbleibt, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt wird. Vorkommen und Darstellung.

Lecithin: $\text{Θ}_{42}H_{84}NP\text{Θ}_9$. Aus dem Eidotter der Hühnereier, oder auch wohl aus Gehirn gewonnen, eine gelblich-weisse, wachsartige, hygroskopische Masse, in Wasser aufquellend und damit eine kleisterartige Flüssigkeit bildend. In warmem Alkohol und Aether leicht löslich. Verbindet sich mit Säuren, Basen und Salzen, namentlich auch mit Platinchlorid. Hinterlässt beim Verbrennen Phosphorsäureanhydrid. Lecithin.

Das Lecithin zersetzt sich ungemein leicht. Schon durch anhaltendes Kochen mit Weingeist, rascher bei der Behandlung mit Säuren und Basen, zerfällt es in Cholin (Neurin), Glycerinphosphorsäure und fette Säuren, namentlich Palmitinsäure und Oelsäure (auch wohl Stearinsäure).

Nach diesem Verhalten erscheint das Lecithin als das Neurinsalz einer Glycerinphosphorsäure, in welcher zwei H-Atome durch Palmityl und Oleyl ersetzt sind.

Das Lecithin findet sich in Hirn- und Nervensubstanz, im Eidotter, den Blutkörperchen, der Galle, am reichlichsten aber wie es scheint, im Gehirn und Eidotter. Vorkommen.

Darstellung. Eidotter wird mit Aetherweingeist extrahirt, zur Verjagung des Aethers die Lösung gelinde erwärmt, Alkohol, so lange noch Trübung erfolgt, hinzugesetzt und durch Platinchlorid, oder Chlorcadmium das Lecithin als Doppelverbindung gefällt. Man zerlegt die letztere durch Schwefelwasserstoff und zieht das Filtrat mit Aether aus, welcher das Lecithin aufnimmt.

Protagon. **Protagon.** Unter diesem Namen wurde ein stickstoff- und phosphorhaltiger Körper beschrieben, der aus dem Gehirne erhalten wurde, aber auch in dem Eidotter, den Blutkörperchen, dem Samen und im Mais nachgewiesen wurde. Es ergab sich, dass er ein Gemenge von Lecithin und Cerebrin ist.

Neunte Gruppe.

Stickstoffhaltige Säuren des thierischen Organismus.

Wir begreifen unter dieser Gruppe einige, bisher ausschliesslich im Thierorganismus aufgefundene stickstoffhaltige Säuren, die nach ihrem Verhalten zu urtheilen, Amido- oder Aminsäuren sind.

Harnsäure. $\Theta_3 H_4 N_4 \Theta_3$.

Harnsäure. Die Harnsäure stellt ein weisses, leichtes, aus kleinen Krystallen bestehendes Pulver dar, ist geruch- und geschmacklos, in Wasser nur sehr wenig löslich, unlöslich aber in Alkohol und Aether. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie ohne Zersetzung aufgelöst, aus dieser Lösung durch Wasser wieder niedergeschlagen. In kohlensauren, borsauren, phosphorsauren, milchsauren und essigsauren Alkalien ist sie ebenfalls löslich, indem sie diesen Salzen einen Theil ihrer Basis entzieht, damit saure harnsaure Salze bildend. Sowohl feuchte Harnsäure, wie auch heisse wässerige Lösungen derselben röthen Lackmus. Die Harnsäure ist nichtflüchtig. Der trocknen Destillation unterworfen, zersetzt sie sich in Harnstoff und Cyanursäure, in freie Cyanwasserstoffsäure und kohlensaures Ammoniak.

Giebt bei der trocknen Destillation Harnstoff und Cyanursäure,

Mit Jodwasserstoff im geschmolzenen Rohre auf 160° bis 170° erhitzt, zerfällt sie in Glycin (Amidoessigsäure), Kohlensäure und Ammoniak nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Harnsäure}}{\Theta_3 H_4 N_4 \Theta_3} + 5\,H_2\Theta = \underset{\text{Glycin}}{\Theta_2 H_5 N \Theta_2} + 3\,\Theta\Theta_2 + 3\,NH_3$$

Digitized by Google

Auch beim Erhitzen von Harnsäure mit concentrirter Schwefelsäure wird Glycin gebildet, daneben aber Pseudoxanthin und Hydurilsäure: $C_8 H_6 N_4 O_6 + H_2 O$.

Bleisuperoxyd führt sie in Allantoin, Harnstoff, Oxalsäure und Kohlensäure über.

Durch activen Sauerstoff entsteht daraus ebenfalls Allantoin, Harnstoff und wahrscheinlich Kohlensäure. Schmelzendes Kalihydrat verwandelt die Harnsäure in Cyankalium, cyansaures Kali und kohlensaures Kali. Durch Kochen mit Kalilauge verwandelt sie sich unter Wasseraufnahme in uroxansaures Kali. Salpetersäure zersetzt die Harnsäure unter Gasentwickelung schon bei gewöhnlicher Temperatur. Wir werden die wichtigeren, der zahlreichen dabei entstehenden Zersetzungsproducte weiter unten zusammenstellen.

bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln Harnstoff, Allantoin und Oxalsäure,

mit Salpetersäure zahlreiche Zersetzungsproducte.

Die Harnsäure ist eine nur sehr schwache zweibasische Säure, die mit Basen zwei Reihen von Salzen bildet. Die neutralen Salze, wovon nur die Alkali- und Erdalkalisalze bekannt sind, sind im Allgemeinen leichter löslich, als die sauren, werden aber schon durch Kohlensäure in saure Salze verwandelt.

Vorkommen. Die Harnsäure ist im Thierorganismus sehr verbreitet. Wie ihr Name schon andeutet, ist sie ein Bestandtheil des Harns und zwar des Menschen und der fleischfressenden Säugethiere, des Harns noch gesäugter Kälber, sie ist der Hauptbestandtheil vieler Harnsteine (Blasen- und Nierensteine) und Harnsedimente, des Harns der Vögel (daher auch im Guano enthalten), ferner der Excremente der Schlangen, Schildkröten, Leguanen (*Ordo Sauri*), der Schmetterlinge, vieler Käfer und Raupen, sowie endlich einiger Helixarten. Sie findet sich ausserdem in den Gichtknoten, im Blute, in der Milz, der Lunge, der Leber, wahrscheinlich auch in der Pancreas und im Gehirn. In allen diesen Organen, Geweben, Concretionen, Se- und Excreten findet sie sich theils frei, theils an Basen gebunden und zwar entweder an Alkalien, oder an alkalische Erden.

Darstellung

Darstellung. Am bequemsten stellt man sich die Harnsäure aus den Schlangenexcrementen dar, welche fast nur aus harnsauren Salzen bestehen. Man kocht dieselben mit Kali bis zur Vertreibung alles Ammoniaks aus und leitet in die kalische Lösung Kohlensäure, wobei sich saures harnsaures Kali niederschlägt. Man löst dieses in Wasser auf und zerlegt es mit Salzsäure.

Harnsaure Salze.

Harnsaure Salze. Die Harnsäure hat grosse Neigung saure Salze zu bilden; im Allgemeinen sind die harnsauren Salze nicht leicht löslich, namentlich die sauren, aus den neutralen werden schon durch Kohlensäure saure Salze gefällt. Die in heissem Wasser löslichen sauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden fallen beim Erkalten der Lösungen grösstentheils wieder heraus. Salzsäure und Essigsäure fällen aus den Auflösungen der harnsauren Salze Harnsäure in Krystallen. Waren die Lösungen sehr verdünnt (z. B. Harn) und es geschieht die Ausscheidung sehr allmählich, so bilden sich grössere Krystalle von sehr charakteristi-

schen Formen: rhombische Tafeln und Prismen. Die harnsauren Salze kommen nicht selten gemengt in Blasensteinen und Harnsedimenten vor. Wir erwähnen hier folgende:

Neutrales harnsaures Kali.

Neutrales harnsaures Kali: $C_5H_2K_2N_4O_3$. Weisses, körnig-krystallinisches Pulver, in Wasser schwer löslich, aber leicht löslich in überschüssigem Kali. Kohlensäure fällt daraus saures harnsaures Kali in Gestalt einer durchscheinenden Gallerte, die bald pulverig zusammenfällt. Salmiak fällt saures harnsaures Ammoniak in derselben Form aus dem Kalisalze.

Saures harnsaures Natron.

Saures harnsaures Natron: $C_5H_3NaN_4O_3$. Ist ein Bestandtheil des gewöhnlichen Fieber-Harnsedimentes neben freier Harnsäure und harnsaurem Ammoniak. Sein Verhalten ist das der sauren harnsauren Salze. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, leichter in warmem. Daher die Erscheinung, dass frischgelassener Harn meist klar ist und sich die Sedimente erst beim Erkalten desselben abscheiden.

Saures harnsaures Ammoniak.

Saures harnsaures Ammoniak: $C_5H_3(NH_4)N_4O_3$. Ist, wenngleich in geringer Menge, ein Bestandtheil der Fiebersedimente und ist der Hauptbestandtheil der Schlangenexcremente. Es bildet in kaltem Wasser kaum lösliche feine Nadeln, oder ein amorphes Pulver.

Saurer harnsaurer Kalk.

Saurer harnsaurer Kalk: $C_5H_3CaN_4O_3$. Kommt in Harnsteinen und Sedimenten gewöhnlich in geringer Menge vor, findet sich aber namentlich in den Gichtknoten. Weisses, amorphes, in kaltem Wasser schwer lösliches Pulver.

Zersetzungsproducte der Harnsäure durch Salpetersäure.

Empfindliche Reaction auf Harnsäure.

In mässig concentrirter Salpetersäure löst sich die Harnsäure mit gelber Farbe auf, es entweicht Stickstoff und Kohlensäure und in der Lösung sind mehrere Zersetzungsproducte enthalten. Wird die salpetersaure Lösung vorsichtig bis zur Trockne abgedampft, so bleibt ein röthlicher Rückstand, der, wenn man ihn mit einer Spur Ammoniak befeuchtet, wunderschön purpurroth wird. Befeuchtet man die rothe Masse: Murexid (s. unten), mit etwas Aetzkali, so wird sie prachtvoll purpurblau. Auf dieses Verhalten gründet sich eine sehr empfindliche Reaction zur Erkennung der Harnsäure.

Die wichtigeren Zersetzungsproducte, theils mittelbare, theils unmittelbare, welche Salpetersäure aus Harnsäure erzeugt, sind:

Alloxan	$= C_4H_2N_2O_4$
Parabansäure	$= C_3H_2N_2O_3$
Alloxantin	$= C_4H_5N_2O_5$
Murexid	$= C_8H_8N_2O_6$
Harnstoff	$= C\ H_4N_2O$

Ausser diesen Hauptproducten der Zersetzung können aber noch zahlreiche andere Derivate gewonnen werden, die, so interessant sie an und für sich sind, über die Constitution der Harnsäure keinen Aufschluss geben.

Wir werden daher auch nur die wichtigeren dieser Zersetzungsproducte näher ins Auge fassen, insofern wir sie nicht bereits kennen.

Digitized by Google

Alloxan, Mesoxalylharnstoff: $C_4H_2N_2O_4$. Das Alloxan krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in Octaëdern, mit 4 Mol. in grossen Prismen. Es ist löslich in Wasser, seine wässerige Lösung färbt die Haut roth und ertheilt ihr einen widrigen Geruch; sie röthet Lackmus. Alloxan.

Barytwasser oder verdünnte Alkalien verwandeln Alloxan in

Alloxansäure: $C_4H_4N_2O_5$, deren Bildung, wie sich aus der Vergleichung der Formeln ergiebt, einfach auf Aufnahme von 1 Mol. Wasser beruht. Die Alloxansäure krystallisirt in weissen Nadeln, ist zweibasisch und bildet zwei Reihen leicht löslicher krystallisirbarer Salze. Kocht man die alloxansauren Salze in concentrirter Lösung, so spaltet sich die Alloxansäure unter Wasseraufnahme in Mesoxalsäure und Harnstoff: Alloxansäure.

$$\underset{\text{Alloxansäure}}{C_4H_4N_2O_5} + H_2O = \underset{\text{Mesoxalsäure}}{C_3H_2O_5} + \underset{\text{Harnstoff}}{CH_4N_2O}$$

Mesoxalsäure: $C_3H_2O_5$, stellt in Wasser leicht lösliche Krystalle dar, deren wässerige Lösung stark sauer reagirt. Sie ist eine zweibasische Säure. Mesoxalsäure.

Diesen Reactionen zufolge kann das Alloxan als Mesoxalylharnstoff, d. h. als Mesoxalylcarbamid betrachtet werden:

$$\underset{\text{Harnstoff}}{\left.\begin{matrix} CO'' \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2} \qquad \underset{\text{Alloxan}}{\left.\begin{matrix} CO'' \\ C_2O_3'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2}$$

Salpetersäure oxydirt das Alloxan zu Parabansäure und Kohlensäure, Bleisuperoxyd verwandelt es in Kohlensäure, Harnstoff und Oxalsäure. Behandelt man Alloxan mit reducirenden Agentien in der Kälte, oder kocht man die wässerige Lösung des Alloxans, so geht es in Alloxantin über.

Versetzt man eine Lösung von Alloxan mit überschüssigem Ammoniak und etwas Blausäure, so spaltet sich das Alloxan auf bisher unerklärte Weise in Dialursäure, Kohlensäure und Parabansäure, welche letztere sich mit Ammoniak zu Oxaluramid vereinigt; letzteres fällt als weisser Niederschlag zu Boden (empfindliche Reaction auf Alloxan). Setzt man zu einer Alloxanlösung wässerige schweflige Säure und dann kohlensaures Ammoniak, so bildet sich das in perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirende Ammoniaksalz der

Thionursäure: $C_4H_5N_3O_6S$. Die aus dem Ammoniaksalz abgeschiedene, freie Säure ist eine weisse, krystallinische, leicht lösliche, saure Masse. Die Säure ist zweibasisch und ihre Salze entwickeln mit Schwefelsäure übergossen, schweflige Säure. Beim Kochen mit Wasser zerfällt die Thionursäure in freie Schwefelsäure und Uramil. Thionursäure.

Durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht das Alloxan in Dialursäure über (s. unten).

Das Alloxan vereinigt sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallisirten, jenen der Aldehyde ähnlichen Doppelverbindungen. Seine Auflösungen geben mit Eisenoxydsalzen eine indigblaue Färbung.

Alloxan ist eines der ersten Producte der Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Harnsäure. Es scheidet sich alsbald als weisses Pulver aus, wenn man in Salpetersäure von 1,41 specif. Gewicht nach und nach Harnsäure einträgt.

Alloxantin. Alloxantin: $C_8H_4N_4O_7 + 3H_2O$. Dieses Product einer sehr wenig tief greifenden Oxydation der Harnsäure, oder einer Reduction des Alloxans krystallisirt in kleinen farblosen Prismen, die in ammoniakhaltiger Luft allmählich roth werden. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, leichter in kochendem. Die Lösungen reagiren sauer und geben mit Barytwasser einen tief violettblauen Niederschlag. Salmiak färbt die Lösung anfangs roth, dann scheidet sich Uramil ab.

Behandelt man Alloxantin mit Schwefelwasserstoff in der Kochhitze, so scheidet sich Schwefel ab und die filtrirte Flüssigkeit enthält

Dialursäure. Dialursäure, Tartronylharnstoff: $C_4H_4N_2O_4$. Die Säure krystallisirt in farblosen, langen Nadeln, die sich an der Luft röthen und allmählich wieder in Alloxantin verwandelt werden. Sie ist eine starke einbasische Säure. Bringt man Dialursäure mit Alloxan zusammen, so vereinigen sie sich unter Austritt von Wasser zu Alloxantin:

$$\underset{\text{Alloxan}}{C_4H_2N_2O_4} + \underset{\text{Dialursäure}}{C_4H_4N_2O_4} = \underset{\text{Alloxantin}}{C_8H_4N_4O_7} + H_2O$$

Am leichtesten erhält man Dialursäure, wenn man eine Alloxanlösung mit ein Paar Tropfen Blausäure versetzt und etwas kohlensaures Kali zufügt. Es scheidet sich hierbei dialursaures Kali in körnigen Krystallen ab, während oxalursaures Kali gelöst bleibt.

Die Dialursäure kann als Tartronyl- oder Oxymalonylharnstoff betrachtet werden und erhält dann die rationelle Formel:

$$\left.\begin{matrix} CO'' \\ C_3H_2O_3'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

Salpetersäure verwandelt das Alloxantin in Alloxan. Eine ammoniakalische Auflösung desselben geht an der Luft unter Sauerstoffabsorption in oxalursaures Ammoniak über.

Bildung. Alloxantin entsteht durch Einwirkung sehr verdünnter Salpetersäure auf Harnsäure, oder besser noch durch Behandlung von Alloxan mit reducirenden Agentien. Am leichtesten erhält man es, indem man eine Auflösung von Alloxan mit Schwefelwasserstoff sättigt. Mit dem abgeschiedenen Schwefel fällt das Alloxantin nieder und wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Parabansäure. Parabansäure, Oxalylharnstoff: $C_3H_2N_2O_3$. Dieses Oxydationsproduct der Harnsäure, oder des Alloxans krystallisirt in dünnen Blättchen und Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht, nicht in Aether löslich sind, beim Erwärmen schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren. Ihre Lösung fällt aus Silbersalzen einen weissen Niederschlag.

Kocht man die wässerige Lösung der Parabansäure bei Gegenwart einer Mineralsäure, so zerfällt sie in Oxalsäure und Harnstoff.

Digitized by Google

Erwärmt man sie mit wässerigem Ammoniak, so verwandelt sie sich in das Ammoniaksalz der

Oxalursäure: $C_3H_4N_2\Theta_4$, welche im freien Zustande ein in Wasser schwer lösliches, lockeres Krystallpulver darstellt. Die Oxalursäure ist eine zweibasische Säure und bildet zwei Reihen von Salzen. Kocht man die Oxalursäure für sich, oder mit Basen längere Zeit, so zerfällt sie unter Aufnahme von Wasser in Oxalsäure und Harnstoff: Oxalursäure.

$$\underset{\text{Oxalursäure}}{C_3H_4N_2\Theta_4} + H_2\Theta = \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2\Theta_4} + \underset{\text{Harnstoff}}{CH_4N_2\Theta}$$

Die Oxalursäure kann in der That als ein Harnstoff-Oxalsäure-Derivat betrachtet werden.

Am leichtesten erhält man Oxalursäure aus Alloxan durch Zusatz von wenig Blausäure und kohlensaurem Kali neben Dialursäure (vergl. oben). Die von dem niederfallenden dialursauren Kalk durch Filtration befreite Flüssigkeit liefert beim Verdunsten oxalursaures Kali.

Durch Einwirkung von reducirenden Agentien verwandelt sich die Parabansäure in

Oxalantin (Leucotursäure): $C_6H_4N_4\Theta_5$, ein weisses Krystallpulver, welches in Wasser nur sehr schwer und nicht in Alkohol löslich ist. Oxalantin.

Behandelt man die Parabansäure als Silbersalz mit Jodmethyl, so erhält man die

Dimethylparabansäure: $C_3(CH_3)_2N_2\Theta_3$, die wir bereits als Zersetzungsproduct des Caffeïns kennen gelernt haben. Die Methylparabansäure: $C_3H(CH_3)N_2\Theta_3$, ist ein Zersetzungsproduct des Kreatinins. Dimethylparabansäure.

Alloxan und Parabansäure zeigen einen gewissen Parallelismus bei ihren Umsetzungen. Beide verwandeln sich unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser in Säuren:

$$\underset{\text{Alloxan}}{C_4H_2N_2\Theta_4} + H_2\Theta = \underset{\text{Alloxansäure}}{C_4H_4N_2\Theta_5}$$

$$\underset{\text{Parabansäure}}{C_3H_2N_2\Theta_3} + H_2\Theta = \underset{\text{Oxalursäure}}{C_3H_4N_2\Theta_4}$$

Alloxansäure und Oxalursäure spalten sich unter abermaliger Aufnahme von Wasser in Harnstoff und stickstofffreie Säuren:

$$\underset{\text{Alloxansäure}}{C_4H_4N_2\Theta_5} + H_2\Theta = \underset{\text{Harnstoff}}{CH_4N_2\Theta} + \underset{\text{Mesoxalsäure}}{C_3H_2\Theta_5}$$

$$\underset{\text{Oxalursäure}}{C_3H_4N_2\Theta_4} + H_2\Theta = \underset{\text{Harnstoff}}{CH_4N_2\Theta} + \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2\Theta_4}$$

Man bemerkt leicht, dass Alloxan und Parabansäure ebensowohl, als Alloxansäure und Oxalursäure sich von einander durch $C\Theta$ unterscheiden, welches Verhältniss auch bei der Oxalsäure und Mesoxalsäure zu Tage tritt.

Nach diesen Reactionen kann die Parabansäure als Oxalylharnstoff angesehen werden und erhält dann die rationelle Formel:

$$\left.\begin{array}{r} C\Theta'' \\ C_2\Theta_2'' \\ H_2 \end{array}\right\} N_2$$

Man erhält die Parabansäure durch Oxydation von Alloxan, oder Harnsäure durch concentrirte Salpetersäure.

Am Einfachsten, indem man eine Lösung von Harnsäure in 8 Thln. gewöhnlicher Salpetersäure verdunstet. Aus Guanin und Xanthin entsteht sie bei der Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure.

Oxaluramid.

Oxaluramid. Oxalan: $Є_3H_5N_3Θ_3$, entsteht, wenn Alloxan mit Blausäure und Ammoniak behandelt wird, als weisser Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser in Oxalsäure, Harnstoff und Ammoniak zerfällt.

Murexid

Murexid. Purpursaures Ammoniak: $Є_8H_5N_5Θ_6, NH_3$. Diese Verbindung bildet sich auf mehrfache Weise. Die genauer gekannten Bildungsweisen derselben sind die folgenden: 1. Erhitzen von Uramil mit Quecksilberoxyd und Wasser. 2. Auflösen von Uramil in Ammoniak und längere Einwirkung der Luft. 3. Vermischen einer Lösung von Alloxan und Alloxantin mit Ammoniak. 4. Einwirkung der Salpetersäure auf Harnsäure (Harnsäurereaction).

Das Murexid krystallisirt in vierseitigen Prismen von prachtvoll metallisch-glänzender, goldgrüner Farbe, ähnlich der der Canthariden-flügel. Sie sind mit rother Farbe durchscheinend und geben ein rothes Pulver. Das Murexid löst sich in Wasser schwer, aber mit prachtvoll purpurrother Farbe. In Kali löst es sich mit tief violettblauer Farbe (Harnsäurereaction). Das Murexid findet Anwendung in der Färberei.

ist saures purpursaures Ammoniak.

Während man das Murexid früher für eine amidartige Verbindung hielt, haben neuere Untersuchungen dargethan, dass es das saure Ammoniaksalz einer

Purpursäure genannten Säure von der Formel: $Є_8H_5N_5Θ_6$ ist. Die Purpursäure ist eine zweibasische Säure, die zwei Reihen wohlcharakterisirter Salze bildet, aber in freiem Zustande nicht bestehen kann, da sie aus ihren Salzen abgeschieden, sogleich in Uramil und Alloxan zerfällt:

$$\underset{\text{Purpursaures Ammoniak}}{Є_8H_8N_6Θ_6 + H_2Θ} = \underset{\text{Uramil}}{Є_4H_5N_3Θ_3} + \underset{\text{Alloxan}}{Є_4H_2N_2Θ_4} + NH_3$$

Barbitursäure.

Barbitursäure. Malonylharnstoff: $Є_4H_4N_2Θ_3$, entsteht beim Erwärmen einer Lösung von Alloxantin mit concentrirter Schwefelsäure neben Parabansäure. Grosse farblose Prismen, wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. Zerfällt beim Erhitzen mit Alkalien in Malonsäure (vergl. S. 339) und Harnstoff, kann daher als Malonylharnstoff betrachtet werden

$$\left.\begin{array}{r} ЄΘ'' \\ Є_3H_4Θ_2 \\ H_2 \end{array}\right\} N_2$$

Amidobarbitursäure. Uramil.

Amidobarbitursäure, Uramil: $Є_4H_3(NH_2)N_2Θ_3$. Bildet sich am leichtesten durch Behandlung von Alloxantinlösung mit Salmiak (vergl. S. 684). Weisse, seidenglänzende Nadeln, unlöslich in kaltem

Wasser, an der Luft sich röthend, wenn in Ammoniak gelöst. Salpetersäure verwandelt es in Alloxan und Ammoniak:

$$\underset{\text{Uramil}}{C_4H_5N_3O_3} + O = \underset{\text{Alloxan}}{C_4H_2N_2O_4} + NH_3$$

Nitrobarbitursäure. Dilitursäure: $C_4H_3(NO_2)N_2O_3 + 3H_2O$, bildet sich bei der Behandlung von Barbitursäure, oder Hydurilsäure mit Salpetersäure und stellt farblose quadratische Prismen dar, die an der Luft verwittern und in heissem Wasser mit intensiv gelber Farbe löslich sind. Dreibasische Säure. Nitrobarbitursäure.

Nitrosobarbitursäure. Violursäure: $C_4H_3(NO)N_2O_3 + H_2O$, entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydurilsäure. Diese Verbindung ist krystallisirbar, in heissem Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen mit Kalilauge spaltet sie sich in Nitrosomalonsäure und Harnstoff, beim Erwärmen mit Salpetersäure verwandelt sie sich in Dilitursäure. Das Kaliumsalz, $C_4H_2K(NO)N_2O_3 + 2H_2O$, stellt tiefblaue Prismen dar, welche sich in heissem Wasser mit veilchenblauer Farbe lösen. Violursäure.

Hydurilsäure: $C_8H_6N_4O_6$. Diese Säure entsteht unter Umständen bei der Einwirkung sehr verdünnter Salpetersäure auf Harnsäure, sicherer aber, wenn man Dialursäure mit Glycerin auf 150°C. erhitzt. Sie ist zweibasisch. Durch rauchende Salpetersäure wird sie in Alloxan verwandelt, durch verdünntere entstehen die zwei oben stehenden Säuren. Hydurilsäure.

Erwähnung verdient hier noch die Pseudoharnsäure, welche entsteht, wenn cyansaures Kali auf Uramil (oder auch auf Murexid) einwirkt:

$$\underset{\text{Uramil}}{C_4H_5N_3O_3} + \underset{\text{Cyansaures Kali}}{CNKO} = \underset{\text{Pseudoharnsaures Kali}}{C_5H_5KN_4O_4}$$

Die Pseudoharnsäure: $C_5H_6N_4O_4$, welche sich von der Harnsäure durch H_2O, welche sie mehr enthält, in ihrer Zusammensetzung unterscheidet, stellt ein weisses, krystallinisches, in Wasser schwer lösliches Pulver dar. Sie ist einbasisch und liefert mit 1 At. Metall krystallisirbare, aber durchweg schwer lösliche Salze. Mit Salpetersäure liefert sie leicht Alloxan, aber mit Bleisuperoxyd kein Allantoin. Pseudoharnsäure.

Trotz der so umfassenden Untersuchungen über die Harnsäure ist es nicht wohl möglich, eine rationelle Formel dafür aufzustellen, die nicht allzu complicirt wäre. Man kann soviel sagen, dass zahlreiche Harnsäurederivate als secundäre Harnstoffe betrachtet werden müssen, in denen die Radicale der Glycolsäure- und Bernsteinsäurereihe enthalten sind, sowie dass Oxalsäure und Harnstoff die Endglieder der Zersetzung, die übrigen Derivate aber Zwischenglieder derselben sind. Ferner geht aber aus dem Verhalten der Harnsäure die nahe Beziehung derselben zum Xanthin, Sarkin, Guanin, Caffeïn und Theobromin unzweifelhaft hervor, wie denn dies auch schon die empirischen Formeln dieser Verbindungen andeuten: Theoretisches.

Sarkin	$Є_5H_4N_4Θ$	Xanthin	$Є_5H_4N_4Θ_2$
Xanthin	$Є_5H_4N_4Θ_2$	Theobromin	$Є_7H_8N_4Θ_2$
Harnsäure	$Є_5H_4N_4Θ_3$	Caffeïn	$Є_8H_{10}N_4Θ_2$

Guanin: $Є_5H_5N_5Θ$, unterscheidet sich vom Xanthin durch NH.

Eine Uebersicht der Hauptglieder der Zersetzungsproducte der Harnsäure giebt nachstehendes Schema:

Uebersicht der Zersetzungen der Harnsäure durch Salpetersäure und der daraus hervorgehenden Producte.

1. Zersetzung der Harnsäure durch Salpetersäure:

$$\underset{\text{Harnsäure}}{Є_5H_4N_4Θ_3} + H_2Θ + Θ = \underset{\text{Alloxan}}{Є_4H_2N_2Θ_4} + \underset{\text{Harnstoff}}{ЄH_4N_2Θ}$$

2. Alloxan mit Kali gekocht:

$$\underset{\text{Alloxan}}{C_4H_2N_2Θ_4} + 2H_2Θ = \underset{\text{Mesoxalsäure}}{Є_3H_2O_5} + \underset{\text{Harnstoff}}{ЄH_4N_2Θ}$$

3. Alloxan mit Salpetersäure behandelt:

$$\underset{\text{Alloxan}}{Є_4H_2N_2Θ_4} + Θ = \underset{\text{Parabansäure}}{Є_3H_2N_2Θ_3} + \underset{\text{Kohlensäure}}{ЄΘ_2}$$

4. Parabansäure mit Alkalien behandelt:

$$\underset{\text{Parabansäure}}{Є_3H_2N_2Θ_3} + H_2Θ = \underset{\text{Oxalursäure}}{Є_3H_4N_2Θ_4}$$

5. Oxalursäure mit Wasser gekocht:

$$\underset{\text{Oxalursäure}}{Є_3H_4N_2Θ_4} + H_2Θ = \underset{\text{Oxalsäure}}{Є_2H_2Θ_4} + \underset{\text{Harnstoff}}{ЄH_4N_2Θ}$$

Eigenschaften.

Kynurensäure. Formel nicht festgestellt. In 100 Thln. gef. Kohlenstoff 61,81, Wasserstoff 4,59, Stickstoff 9,09, Sauerstoff 24,51. Vierseitige, durchsichtige, glasglänzende Nadeln, oder ein lockeres, seidenglänzendes, aus kleinen Kryställchen bestehendes Pulver. Beim Erhitzen schmelzend und sich hierauf unter Bildung eines Oels von dem Geruch des Benzonitrils zersetzend. Die Kynurensäure löst sich in Säuren und in Alkalien auf, auch in kohlensauren Alkalien ist sie löslich. In Alkohol und Aether ist sie unlöslich. Sie ist eine nur schwache Säure. Das Kali-, Kalk- und Barytsalz krystallisiren leicht, allein die Salze reagiren stark alkalisch und werden schon durch Kohlensäure zersetzt.

Vorkommen. Die Kynurensäure wurde bisher nur im Hundeharn aufgefunden und durch Versetzen des abgedampften Harns mit Salzsäure erhalten. Zur Reinigung wird die rohe Säure in Kalkwasser gelöst und das Kalksalz wieder durch Salzsäure zersetzt.

Inosinsäure.

Inosinsäure: $Є_{10}H_{14}N_4Θ_{11}$. Diese bisher nur im Fleischsafte und zwar in geringer Menge aufgefundene Säure stellt eine syrupähnliche Flüssigkeit dar, die durch Alkohol in eine feste, nicht krystallinische Masse verwandelt wird. Sie löst sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol und Aether, röthet Lackmus stark, schmeckt fleischbrühartig und zersetzt sich beim Erhitzen, auch schon bei längerem Sieden der Lösung.

Die Inosinsäure verbindet sich mit Basen zu Salzen, von denen die inosinsauren Alkalien krystallisirbar und in Wasser löslich sind.

Digitized by Google

Man erhält die Inosinsäure aus der Mutterlauge der Fleischflüssigkeit, aus der das Kreatin auskrystallisirte, durch Versetzen mit Alkohol, wobei sich inosinsaures Kali und Baryt abscheiden. Man versetzt mit Chlorbaryum und zerlegt den inosinsauren Baryt durch Schwefelsäure.

Säuren der Galle.

Die Galle der meisten Wirbelthiere enthält neben anderen, minder wesentlichen Bestandtheilen, die Natronsalze zweier stickstoffhaltiger organischer Säuren, von welchen die eine schwefelhaltig ist, die andere nicht und welche beide unter der Einwirkung gewisser Agentien in einen stickstoffhaltigen Paarling und in eine stickstofffreie Säure zerfallen, die bei beiden Säuren identisch ist, während die dabei sich abspaltenden stickstoffhaltigen Stoffe verschieden sind. Dem zu Folge erscheinen diese Säuren der Galle als Verbindungen, die man als gepaarte betrachtet in dem Sinne, in welchem man die Glucoside als gepaarte Zuckerverbindungen auffasst. Hier wie dort findet die Spaltung unter Wasseraufnahme statt, wie dies auch bei der Spaltung der Hippursäure in Benzoësäure und Glycin stattfindet und es erscheinen demnach die beiden sogleich zu beschreibenden Gallensäuren als Amidosäuren complexerer Constitution. Allgemeines darüber.

Aus Zweckmässigkeitsgründen werden wir an die stickstoffhaltigen Säuren der Galle auch die stickstofffreien anreihen, die in den Ersteren in gepaarter Verbindung anzunehmen sind, oder aus diesen entstehen.

Glykocholsäure: $\Theta_{26} H_{43} N \Theta_6$. Die Glykocholsäure stellt haarfeine, farblose Nadeln dar, die anfangs voluminös, beim Trocknen zusammenschwinden und dann eine papierartige, seidenglänzende Masse bilden. In kaltem Wasser ist sie schwer, in heissem leichter löslich, leicht löslich in Alkohol, aber wenig löslich in Aether. Die wässerige Lösung schmeckt süss, hinterher intensiv bitter und röthet Lackmus. Aus den alkoholischen Lösungen krystallisirt sie beim Verdunsten nicht, sondern scheidet sich als harzartige Masse aus. Beim Erhitzen schmilzt sie und zersetzt sich sodann. Mit Schwefelsäure und Zucker versetzt, giebt sie eine intensiv purpurroth gefärbte Flüssigkeit. Man benutzt diese Reaction, um die Gegenwart der Galle nachzuweisen. Man versetzt die auf Galle zu prüfende Flüssigkeit mit etwas Zuckerlösung, hierauf vorsichtig, unter Vermeidung zu starker Erhitzung, mit reiner concentrirter Schwefelsäure. Glykocholsäure. Pettenkofer's Gallenreaction.

In concentrirter Schwefelsäure ohne Färbung aufgelöst, geht die Glykocholsäure bei längerer Behandlung damit in Stoffe über, die gleich den Chromogenen (s. diese) die Eigenschaft besitzen, durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft sich zu färben. Zuerst entsteht ein rother, dann ein blauer, endlich ein grüner Farbstoff. Löst man die auf diese Art erzeugten Farbstoffe in Kali, so verhalten sie sich gegen Salpetersäure

durchaus so, wie der natürliche Gallenfarbstoff. Dieses Verhalten ist physiologisch wichtig, weil es einen genetischen Zusammenhang zwischen den Gallensäuren und den Gallenfarbstoffen andeutet.

Sie spaltet sich durch Alkalien unter Wasseraufnahme in Glycin und Cholsäure.

Kocht man Glykocholsäure längere Zeit mit Barytwasser, so spaltet sie sich unter Wasseraufnahme in Glycin (Amidoessigsäure) und eine stickstofffreie Säure: Cholsäure:

$$\underset{\text{Glykocholsäure}}{C_{26}H_{43}NO_6} + H_2O = \underset{\text{Cholsäure}}{C_{24}H_{40}O_5} + \underset{\text{Glycin}}{C_2H_5NO_2}$$

Dieser Vorgang ist demnach vollkommen analog jenem der Spaltung der Hippursäure in Benzoësäure und Glycin und es ist die Glykocholsäure als Cholamidoglycolsäure aufzufassen, d. h. als eine mit Glycin gepaarte Cholsäure.

Ihre Constitution ist daher jener der Hippursäure analog.

Schreiben wir die Formel der Cholsäure typisch $\left.\begin{matrix} C_{24}H_{39}O_4{}' \\ H \end{matrix}\right\} O$, so ist die Formel der Glykocholsäure analog der der Hippursäure:

$$\left.\begin{matrix} H \\ C_{24}H_{39}O_4{}' \end{matrix}\right\} N \atop \left.\begin{matrix} C_2H_2O'' \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Sie geht mit Säuren gekocht in Choloïdinsäure und Glycin über.

Kocht man die Glykocholsäure längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, so spaltet sie sich in Glycin und eine harzartige stickstofffreie Säure, die Choloïdinsäure:

$$\underset{\text{Glykocholsäure}}{C_{26}H_{43}NO_6} = \underset{\text{Choloïdinsäure}}{C_{24}H_{38}O_4} + \underset{\text{Glycin}}{C_2H_5NO_2}$$

Die Choloïdinsäure steht zur Cholsäure in einem ähnlichen Verhältniss wie das Saliretin zum Saligenin, sie enthält nämlich 1 Mol. Wasser weniger.

Wird Glykocholsäure mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, so scheidet sich ein in Wasser unlöslicher, in Alkohol löslicher amorpher Niederschlag ab: Cholonsäure: $C_{26}H_{41}NO_5$, eine schwache, harzartige Säure.

Glykocholsaure Salze.

Die Glykocholsäure ist, wie es scheint, eine einbasische Säure und bildet mit Basen neutral reagirende Salze. Die mit den Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, die mit schweren Metalloxyden sind meist unlöslich. Sie krystallisiren nicht, wenn man ihre Lösungen eindampft, wohl aber auf Zusatz von Aether.

Glykocholsaures Natron.

Das glykocholsaure Natron: $C_{26}H_{42}NaNO_6$, ist ein Bestandtheil der Galle. Aus alkoholischen Lösungen scheidet es sich auf Zusatz von Aether in grossen, glänzend weissen, gewöhnlich strahlenförmig gruppirten Nadeln ab.

Vorkommen. Die Glykocholsäure ist an Natron gebunden in der Galle der meisten Thiere enthalten, am reichlichsten aber, wie es scheint, in der Rindsgalle.

Darstellung.

Darstellung. Die Glykocholsäure, die an Natron gebunden, wie bereits oben erwähnt, in der Galle der meisten Thiere vorkommt, wird am einfachsten aus Ochsengalle dargestellt, indem man dieselbe mit Bleizucker fällt und

Digitized by Google

den Niederschlag von glykocholsaurem Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff zerlegt.

Taurocholsäure

Taurocholsäure: $C_{26}H_{45}NO_7S$. So wie man die Taurocholsäure, wie man aus obiger Formel ersieht, eine stickstoff- und schwefelhaltige Verbindung, bisher erhalten hat, stellt sie ein weisses, amorphes, hygroskopisches, intensiv bitter schmeckendes Pulver dar, welches in Wasser und Weingeist leicht, in Aether dagegen unlöslich ist. Die Lösungen der Taurocholsäure reagiren deutlich sauer. Beim Erwärmen wird sie zersetzt. Auch beim Eindampfen der wässerigen Lösungen dieser Säure findet eine partielle Zersetzung statt.

Zerfällt durch Alkalien in Cholsäure und Taurin.

Mit Barytwasser gekocht, spaltet sich die Taurocholsäure unter Wasseraufnahme in Taurin (s. dieses weiter unten) und Cholsäure:

$$\underset{\text{Taurocholsäure}}{C_{26}H_{45}NO_7S} + H_2O = \underset{\text{Cholsäure}}{C_{24}H_{40}O_5} + \underset{\text{Taurin}}{C_2H_7NO_3S}$$

Eine ähnliche Zerlegung erleidet die Taurocholsäure durch Säuren, sie zerfällt damit in Choloïdinsäure und Taurin.

Die Constitution der Taurocholsäure ist daher eine ähnliche, wie die der Glykocholsäure. Wie die letztere die Elemente von Glycin und Cholsäure minus Wasser enthält, so die erstere die Elemente von Taurin und Cholsäure minus Wasser, sie ist eine mit Taurin gepaarte Cholsäure.

Gegen Schwefelsäure und Zucker (Gallenreaction) und gegen concentrirte Schwefelsäure verhält sich die Taurocholsäure ganz so wie die Glykocholsäure.

Taurocholsaure Salze.

Mit Basen bildet die Taurocholsäure Salze, von denen die mit Alkalien in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Längere Zeit mit Aether in Berührung, krystallisiren sie. Ihre wässerige Lösung wird durch Säuren nicht gefällt, ebenso wenig durch Bleizucker. Hierauf beruhen Methoden der Trennung der Glykochol- und Taurocholsäure. Aus einem Gemenge von glykochol- und taurocholsaurem Natron fällt nämlich verdünnte Schwefelsäure die Glykocholsäure aus, während die Taurocholsäure aufgelöst bleibt. Fällt man Galle durch Bleizucker, so enthält der Niederschlag nur glykocholsaures Blei und aus dem Filtrate kann dann die Taurocholsäure durch basisch-essigsaures Blei niedergeschlagen werden.

Gallengährung.

Die glykocholsauren ebensowohl, als die taurocholsauren Salze werden durch Fermente in ähnlicher Weise zerlegt (Gallengährung), wie durch Säuren und Alkalien. Die Glykocholsäure zerfällt nämlich dadurch in Cholsäure und Glycin, welches weiter in Ammoniak und Essigsäure zerfällt; die Taurocholsäure in Cholsäure und Taurin; die Cholsäure ist bei dieser Zersetzung in einer gewissen Periode durch Choloïdinsäure ersetzt.

Vorkommen und Darstellung.

Vorkommen und Darstellung. Die Taurocholsäure ist bisher ausser in der Galle des Rindes, in der des Menschen, des Fuchses, Bären, Hammels, Hundes, Wolfs, der Ziege, einiger Vögel und Fische und in der Galle der Schlangen nachgewiesen.

Am einfachsten erhält man die Taurocholsäure, indem man aus frischer Ochsengalle die Glykocholsäure durch neutrales essigsaures Bleioxyd ausfällt und aus dem Filtrate die Taurocholsäure durch Bleiessig und Ammoniak niederschlägt. Der Niederschlag: taurocholsaures Bleioxyd, liefert bei der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff die freie Taurocholsäure.

Gereinigte Ochsengalle.

Gereinigte Ochsengalle. Wenn man Ochsengalle im Wasserbade zur Trockne abdampft und den Rückstand mit Alkohol auszieht, so bleibt der Gallenschleim ungelöst. Schüttelt man das Filtrat mit Knochenkohle, so wird die Lösung entfärbt und enthält nun ausser den Natronsalzen der Glyko- und Taurocholsäure nur noch Fett und gewisse anorganische Salze. Das Fett entfernt man durch Schütteln mit Aether und hat nun eine Lösung, die nach dem Verdunsten im Wasserbade die gereinigte Ochsengalle giebt, eine amorphe, in der Wärme knetbare, hygroskopische Masse, die vollkommen getrocknet, ein gelblich-weisses Pulver darstellt von intensivem, bittersüssem Geschmack. In Wasser löst sich die gereinigte Galle zu einer seifenartig schäumenden Flüssigkeit. Wird die concentrirte Lösung mit Aether versetzt, so fällt eine anfangs zähe, amorphe Masse aus, die sich bei längerem Stehen in nadelförmige Krystalle verwandelt und nun die sogenannte krystallisirte Galle darstellt. Die Krystalle sind ein Gemenge von glyko- und taurocholsaurem Natron.

Krystallisirte Galle.

Die Glykocholsäure und die Taurocholsäure sind gepaarte Säuren, welche beide bei Spaltungen dieselbe stickstofffreie Säure liefern, während das andere Spaltungsproduct bei beiden verschieden ist. Die stickstofffreie Säure, die beiden gemeinschaftlich ist und gewissermaassen ihre Grundlage bildet, ist die Cholsäure, die am zweckmässigsten hier abgehandelt wird.

Eigenschaften.

Cholsäure. Syn. Cholalsäure: $\Theta_{24}H_{40}\Theta_5$. Die Cholsäure stellt vollkommen wasserklare, durchsichtige, bald aber undurchsichtig werdende tetraëdrische Krystalle dar, die einen intensiv bitteren, hinterher süsslichen Geschmack zeigen, in Wasser wenig, dagegen ziemlich leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Die alkoholische Lösung röthet Lackmus stark und treibt die Kohlensäure aus kohlensauren Alkalien aus. Beim Erhitzen wird sie zersetzt. Gegen Zucker und Schwefelsäure verhält sich die Cholsäure wie die gepaarten Gallensäuren, sie färbt sich nämlich damit schön purpurroth.

Die Cholsäure bildet mit Alkalien leicht lösliche, krystallisirbare Salze. Die übrigen Salze sind entweder schwerlöslich, oder unlöslich.

Darstellung.

Am leichtesten erhält man die Cholsäure durch längeres Kochen von Glykocholsäure mit Barytwasser, Zersetzung des gebildeten cholsauren Baryts durch Salzsäure und Umkrystallisiren der ausgeschiedenen Cholsäure aus Weingeist.

Beim Erhitzen bis auf 200° C. und beim Kochen mit Säuren verwandelt sich die Cholsäure in die amorphe

Choloïdinsäure.

Choloïdinsäure: $\Theta_{24}H_{38}\Theta_4$, die, wie beistehende Formel zeigt, $H_2\Theta$ weniger enthält als die Cholsäure. Die Choloïdinsäure ist eine amorphe, in kochendem Wasser schmelzbare Masse, die in Wasser unlös-

Digitized by Google

lich ist, sich wenig in Aether, aber leicht in Alkohol löst. Ihre Salze sind amorph.

Die Choloïdinsäure wird auch bei der Fäulniss der Galle gebildet.

Erhitzt man Choloïdinsäure auf 300° C., oder kocht man sie anhaltend mit Salzsäure, so verwandelt sie sich in

Dyslysin.

Dyslysin: $C_{24}H_{36}O_3$. Es treten demnach aus der Cholsäure zuerst 1, dann 2 Wassermolecüle aus, wobei sie sich zuerst in Choloïdinsäure und dann in Dyslysin verwandelt:

$$\underset{\text{Cholsäure}}{C_{24}H_{40}O_5} - H_2O = \underset{\text{Choloïdinsäure}}{C_{24}H_{38}O_4}$$

$$\underset{\text{Choloïdinsäure}}{C_{24}H_{38}O_4} - H_2O = \underset{\text{Dyslysin}}{C_{24}H_{36}O_3}$$

Das Dyslysin ist ein in Alkohol und Wasser unlösliches, in Aether wenig lösliches Pulver, welches indifferent ist, und, mit weingeistiger Kalilösung behandelt, wieder in Choloidinsäure und später in Cholsäure übergeht.

Zersetzungsproducte der Chol- und Choloïdinsäure durch Salpetersäure.

Behandelt man Cholsäure, oder Choloïdinsäure mit Salpetersäure, so bilden sich zahlreiche Zersetzungsproducte. Wird die Zersetzung in einem Destillationsapparate vorgenommen, so gehen Essigsäure, Valeriansäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Nitrocholsäure (Nitracrol) und Cholacrol über, während Oxalsäure, Choloïdansäure und Cholesterinsäure im Rückstande bleiben.

Nitrocholsäure.

Nitrocholsäure (Nitracrol): $CH_2N_4O_5$? Das Kalisalz dieser Säure erhält man durch Behandlung des bei der Destillation neben den flüchtigen Säuren übergehenden schweren, betäubend riechenden Oels: eines Gemenges von Cholacrol und Nitrocholsäure. Das nitrocholsaure Kali: $CHKN_4O_5$, krystallisirt ähnlich wie Blutlaugensalz in citronengelben Krystallen, die schon bei 100° C. verpuffen. Die Nitrocholsäure scheint ein Gemenge von Trinitroform (vergl. S. 142) und dem unten folgenden Cholacrol zu sein.

Cholacrol.

Cholacrol: $C_8H_{10}N_4O_{13}$. Blassgelbes, betäubend riechendes schweres Oel, bei 100° C. unter Explosion sich zersetzend. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Choloïdansäure.

Choloïdansäure: $C_{16}H_{24}O_7$. Die Choloïdansäure krystallisirt in haarfeinen, sich papierartig zusammenlegenden Prismen, die in Alkohol löslich sind. Sie reagirt sauer und bildet leicht zersetzbare Salze.

Cholesterinsäure.

Cholesterinsäure: $C_8H_{10}O_5$. Gummiartige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse. Bildet meist unkrystallisirbare Salze, von denen die mit Alkalien leicht löslich sind. Das Silbersalz ist krystallisirbar.

Hyoglykocholsäure.

Hyoglykocholsäure: $C_{27}H_{43}NO_5$. Weisse, harzige, in kochendem Wasser schmelzende Masse, leicht in Alkohol, aber nicht in Wasser und Aether löslich. Verhält sich im Uebrigen ähnlich den anderen Gallensäuren. Durch Säuren und Alkalien zerfällt sie unter Wasseraufnahme in Glycin und Hyocholsäure:

$$\underset{\text{Hyoglykocholsäure}}{C_{27}H_{43}NO_5} + H_2O = \underset{\text{Hyocholsäure}}{C_{25}H_{40}O_4} + \underset{\text{Glycin}}{C_2H_5NO_2}$$

Die Salze der Hyoglykocholsäure sind amorph.

Digitized by Google

Vorkommen und Darstellung.

Vorkommen und Gewinnung. Die Hyoglykocholsäure ist ein Bestandtheil der Schweinegalle und in anderen Gallen bisher noch nicht aufgefunden.

Man erhält sie aus der entfärbten und eingedampften Schweinegalle, indem man die wässerige Lösung derselben mit schwefelsaurem Natron versetzt, wodurch hyoglykocholsaures Natron gefällt wird, da das hyoglykocholsaure Natron in concentrirten Salzlösungen unlöslich ist. Durch Zerlegung dieses Salzes mit Salzsäure erhält man die freie Säure.

Hyocholsäure.

Hyocholsäure: $\Theta_{25}H_{40}\Theta_4$. Nur schwierig in kleinen Warzen krystallisirende Säure, in Alkohol und Aether löslich, mit Basen Salze bildend, von denen nur die mit Alkalien löslich sind.

Durch Kochen mit Säuren wird die Hyoglykocholsäure in einen dem Dyslysin analogen Körper von der Formel: $\Theta_{15}H_{38}\Theta_3$ verwandelt, unter Freiwerden von Glycin.

Hyotaurocholsäure.

Hyotaurocholsäure: $\Theta_{27}H_{45}N\Theta_6S$. Diese der Taurocholsäure analoge Säure der Schweinegalle ist darin nur in sehr geringer Menge enthalten und noch nicht genau studirt. Sie zerfällt leicht in Taurin und Hyocholsäure, und ist demnach der Taurocholsäure vollkommen analog.

Chenotaurocholsäure.

In der Gänsegalle scheint ebenfalls eine eigenthümliche, übrigens noch unvollkommen studirte Gallensäure vorzukommen: die Chenotaurocholsäure: $\Theta_{27}H_{49}N\Theta_6S$? Unter Wasseraufnahme spaltet sie sich leicht in Chenocholsäure: $\Theta_{27}H_{44}\Theta_4$ und Taurin.

Sämmtliche Gallensäuren, namentlich Glyko- und Taurocholsäure, Cholsäure (Cholalsäure) sowie die Säuren der Schweinegalle lenken in ihren Lösungen die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts ab.

Wir reihen hier an die

Lithofellinsäure.

Lithofellinsäure: $\Theta_{20}H_{36}\Theta_4$. Die Lithofellinsäure ist ein Bestandtheil gewisser orientalischer Bezoare. Unter dieser Bezeichnung werden verschiedenartige Concretionen aus den Pansen verschiedener Wiederkäuer verstanden. Die orientalischen Bezoare sollen von *Capra Aegagrus* und *Antilope Dorias* stammen.

Die Lithofellinsäure krystallisirt in farblosen, kleinen, sechsseitigen Prismen, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, schmeckt bitter und zersetzt sich beim Erhitzen, nachdem sie zuerst geschmolzen ist. Mit Zucker und Schwefelsäure giebt sie die Reaction der Gallensäuren. Ihre Salze sind nur zum Theil krystallisirbar. Die mit Alkalien sind in Wasser, aber nicht in Kali und in Salzlösungen löslich.

Als Spaltungsproduct der Tauro-, Hyotauro- und Chenotaurocholsäure erscheint sie von besonderer Wichtigkeit

Taurin.

Taurin: $\Theta_2H_7N\Theta_3S$. Das Taurin bildet grosse säulenförmige Krystalle des monoklinometrischen Systems, welche vollkommen durchsichtig und glasglänzend sind; es ist ohne Reaction und Geschmack, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. Mineralsäuren lösen es auf, aus diesen Lösungen scheidet es sich aber

Digitized by Google

unverändert wieder aus; es geht überhaupt weder mit Säuren, noch mit Basen Verbindungen ein. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Entwickelung von schwefliger Säure. Wird es mit kohlensaurem Natron geglüht, so erhält man eine Masse, die mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt. Kali zersetzt es in Ammoniak, schwefligsaures und essigsaures Kali.

Durch salpetrige Säure geht es in Isäthionsäure über:

$$\underset{\text{Taurin}}{\Theta_2 H_7 N \Theta_3 S} + HN\Theta_2 = \underset{\text{Isäthionsäure}}{\Theta_2 H_6 \Theta_4 S} + H_2\Theta + 2N$$

Vorkommen. Das Taurin wurde in den Mollusken-Muskeln, in den Organen verschiedener *Plagiostomen*, dem Schliessmuskel der Auster, in den Nieren (zuweilen) und im Lungengewebe aufgefunden, es ist ferner ein Zersetzungsproduct der Galle durch Säuren und Fäulniss; daher rührt wahrscheinlich auch sein Vorkommen im Darminhalt. Gallen, welche schwefelfrei sind, wie z. B. die Schweinegalle, liefern kein Taurin. Vorkommen.

Darstellung. Man erhält das Taurin durch Erhitzen des isäthionsauren Ammoniaks bis auf 200° C.; es verliert letzteres dabei 1 Mol. Wasser und geht in Taurin über; in der That ist Darstellung.

$$\begin{array}{lll} & \Theta_2 H_9 N \Theta_4 S & = \text{isäthionsaures Ammoniak} \\ \text{minus} & H_2 \ \Theta & = 1 \text{ Mol. Wasser} \\ \hline & \Theta_2 H_7 N \Theta_3 S & \end{array}$$

es verhält sich demnach das Taurin gewissermaassen wie das Amid der Isäthionsäure. Auch durch den Uebergang des Taurins in Isäthionsäure durch salpetrige Säure, ist die nahe Beziehung des Taurins zur Isäthionsäure festgestellt.

Man erhält aber das Taurin auch noch künstlich und zwar leichter auf eine andere Weise, durch Erwärmen, nämlich der chloräthylschwefligen Säure (s. S. 293) mit Ammoniak auf 100° C.:

$$\underset{\text{Chloräthylschweflige Säure}}{\Theta_2 H_5 Cl S \Theta_3} + NH_3 = \underset{\text{Taurin}}{\Theta_2 H_7 N \Theta_3 S} + HCl$$

Nach dieser Reaction erscheint das Taurin als amidoäthylschweflige Säure.

Man erhält das Taurin aus Ochsengalle, indem man dieselbe längere Zeit mit Salzsäure kocht, das Filtrat von Dyslysin und der Choloidinsäure verdunstet, das sich ausscheidende Kochsalz entfernt und die rückständige Flüssigkeit mit Weingeist vermischt, wobei sich das Taurin nach einiger Zeit ausscheidet. Noch einfacher erhält man es, wenn man gefaulte Galle mit Essigsäure fällt, das Filtrat verdunstet und den Rückstand mit starkem Weingeist behandelt, der das Taurin ungelöst lässt.

Anhang. Als solcher mögen hier die weiteren Bestandtheile der Galle eine Stelle finden, insofern sie nicht schon anderweitig abgehandelt sind. Die Galle enthält ausser den soeben geschilderten Gallensäuren und Wasser, welches das allgemeine Lösungsmittel aller thierischen Säfte

ist, noch Schleim (von der Gallenblase stammend, und mit dem Schleime überhaupt übereinstimmend), Fette, Lecithin (vergl. S. 680), Neurin (vergl. S. 292), Cholesterin (vergl. S. 642), Paramilchsäure (Fleischmilchsäure vergl. S. 321), mehrere Farbstoffe und anorganische Salze. Wir wollen hier näher Gallenfarbstoffe und Neurin (Cholin) betrachten.

Gallen-farbstoffe. **Gallenfarbstoffe.** Die Gallenfarbstoffe finden sich in der Galle des Menschen und der Thiere, ferner wenngleich verändert, in den Darmcontentis, den festen Excrementen und unter pathologischen Verhältnissen im Blute und anderen serösen Flüssigkeiten, in der Milch, dem Harn, Speichel und Schweiss, endlich in Gallensteinen. Bei höheren Graden von Gelbsucht imbibiren sie sich sogar in die Gewebe, ja selbst in die Knorpel und Knochen.

Man hat aus der Galle und aus Gallensteinen durch mehr oder weniger umständliche Verfahrungsweisen verschiedene braune, braunrothe, rothgelbe und grüne Pigmente dargestellt und sie nach ihrer Farbe Cholepyrrhin, Biliphäïn, Bilirubin, Bilifulvin, Bilifuscin, Biliverdin und Biliprasin genannt. Der Mangel an Krystallisationsfähigkeit aber, welcher die meisten dieser Farbstoffe charakterisirt, sowie an sonstigen scharf unterscheidenden Merkmalen macht es sehr schwierig, zu beurtheilen, welche davon als chemische Individuen und welche als Gemenge zu betrachten sind, in welchem Verhältnisse endlich sie zu den ursprünglichen in der Galle enthaltenen Farbstoffen stehen, die wie die Erfahrung lehrt, zu den veränderlichsten Substanzen gehören. Nicht nur unter dem Einflusse der Luft und chemischer Agentien verändern sich die letzteren nämlich sehr rasch, sondern in der Galle selbst sind sie verschieden, wie die verschiedene Farbe der Galle beweist.

Indem wir uns ein näheres Eingehen auf diesen noch wenig gesichteten Gegenstand auf den dritten Band dieses Werkes vorbehalten, besprechen wir hier nur kurz die genauer studirten Gallenpigmente.

Bilirubin. Bilirubin: $\Theta_{16}H_{18}N_2\Theta_3$. Rein dargestellt, amorphes orangegelbes Pulver, oder aus Schwefelkohlenstoff, Benzol oder Chloroform sich ausscheidend, klinorhombische kleine Prismen, wenig löslich in Wasser, Aether und Wasser, leicht in kochendem Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. In Alkalien mit rothgelber Farbe löslich. Die alkalischen Lösungen färben sich an der Luft allmählich grün, wobei das Bilirubin in Biliverdin: $\Theta_{16}H_{20}N_2\Theta_5$? übergeht. Durch reducirende Agentien, wie z. B. Natriumamalgam, wird das Pigment entfärbt. Dieser Farbstoff scheint mit dem früher unter dem Namen Bilifulvin beschriebenen identisch zu sein. Er verbindet sich mit einigen Basen.

Bilifuscin. Bilifuscin: $\Theta_{16}H_{20}N_2\Theta_4$. Schwarzbraune, amorphe, glänzende Masse, zerrieben ein dunkelbraunes Pulver gebend, unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform, in Weingeist leicht mit brauner Farbe löslich. Auch in Alkalien löslich und daraus durch Säuren ausgeschieden. Verbindet sich ebenfalls mit einigen Basen zu unbeständigen Verbindungen.

Biliprasin: $C_{16}H_{22}N_2O_6$. Glänzende, schwarze Masse, gepulvert grünlich-schwarz, unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform, in Weingeist leicht mit grüner Farbe; auch in Alkalien löslich. Biliprasin.

Ihren Formeln nach stehen diese Pigmente zu einander in sehr nahen Beziehungen.

Ihre Lösungen mit Salpetersäure, oder besser noch mit Salpetersäure, die salpetrige Säure enthält, versetzt, nehmen zuerst eine grüne, dann blaue, violette, rothe, endlich eine gelbe Färbung an (Reaction auf Gallenpigmente). Weingeistige alkalische Lösungen färben sich mit Salzsäure schön grün, auf tropfenweisen Zusatz von Salpetersäure ändert sich die Farbe ebenfalls in ein schönes Blau. Reaction auf Gallenpigmente.

Cholin (Neurin): $C_5H_{15}NO_2$. Diese zuerst in der Schweinsgalle, dann aber auch in anderen Gallen, sowie als Bestandtheil des Gehirns und Eidotters nachgewiesene starke Salzbase ist eine zerfliessliche, stark alkalisch reagirende Masse, welche an der Luft Kohlensäure anzieht. Verbindet sich mit 1 Mol. Säure zu schwierig krystallisirbaren Salzen. Das Platindoppelsalz: $2(C_5H_{14}NOCl), PtCl_4$, bildet gelbe in Wasser, aber nicht in Weingeist lösliche, tafelförmige Krystalle.

Das Cholin ist eine Oxyäthylenbase (vergl. S. 291) und auf synthetischem Wege durch Einwirkung von Trimethylamin auf Aethylenbromür erhalten, wobei die Bromverbindung der Base entsteht. Es ist Oxäthyl-Trimethylammoniumhydroxyd:

$$(CH_3)_3C_2H_4(OH)N(OH)$$

und kann auch direct aus Aethylenoxychlorid und Trimethylamin erhalten werden.

Aus der Schweinsgalle erhält man es auf einem umständlichen Wege, der im Wesentlichen darin besteht, die Gallensäuren durch Salzsäure auszufällen, das Filtrat einzudampfen, mit absolutem Alkohol auszuziehen, das alkoholische Extract abermals einzudampfen, den Rückstand mit schwefelsäurehaltigem Alkohol zu behandeln und die erhaltene Lösung mit Aether zu fällen. Der Niederschlag wird in wässeriger Lösung mit Bleioxydhydrat gekocht, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleit, eingedampft und in Alkohol gelöst.

Zehnte Gruppe.

Albuminate. Eiweissartige Körper. Proteïnstoffe.

Unter dem Namen Albuminate begreift man eine Gruppe stickstoffhaltiger Verbindungen, die im Thier- und Pflanzenreiche sehr allgemein verbreitet sind und daselbst theils gelöst (in Wasser, theilweise unter Beihülfe von Salzen), theils ungelöst und dann entweder histologisch organisirt, oder vollkommen amorph und aufgeschwemmt vorkommen. Allgemeiner Charakter.

In Lösung gehören sie zu den wichtigsten Bestandtheilen der thierischen Nahrungssäfte (Blut, Chylus, Lymphe), im organisirten Zustande nehmen sie an der Bildung der meisten thierischen Gewebe, unter der Form von Körnchen, Kernen, Zellen und Fasern Theil.

Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass gewisse Albuminate ausserhalb des Organismus unter Umständen krystallisiren können, allein es scheint gewiss, dass sie innerhalb des lebenden Organismus niemals krystallisirt vorkommen.

Alle bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel und zwar ist die procentische Zusammensetzung der einzelnen Albuminate eine ziemlich übereinstimmende. Bei ihrer Verbrennung bleibt stets etwas Asche zurück, welche hauptsächlich aus phosphorsaurem Kalk besteht.

Die Albuminate sind indifferente Verbindungen, d. h. sie besitzen weder einen sauren noch basischen Charakter und sind nichtflüchtig.

Albuminate sind meist in zwei Modificationen bekannt, einer löslichen und einer unlöslichen.

Die Albuminate erscheinen meist in zwei Modificationen: in einer löslichen und einer unlöslichen.

In der löslichen Modification finden sie sich in den Säften des Thier- und Pflanzenleibes, in der unlöslichen entweder organisirt oder amorph.

Die lösliche Modification geht zuweilen von selbst in die unlösliche über, oder sie kann in dieselbe künstlich durch Kochen, durch Behandlung mit Säuren oder gewissen Fermenten übergeführt werden.

Die lösliche Modification, bei niederer Temperatur verdunstet, stellt gelbliche, durchscheinende, dem arabischen Gummi äusserlich ähnliche Massen dar, die ohne Geruch und Geschmack, in Wasser löslich, aber in Alkohol und Aether unlöslich sind.

Die unlösliche Modification ist im frisch gefällten Zustande weiss, flockig, klumpig, geruch- und geschmacklos und erscheint unter dem Mikroskop als ein amorphes, körniges Gerinnsel. Im getrockneten und gereinigten Zustande stellt die unlösliche Modification gelbliche hornartig durchscheinende, zu einem gelblichen Pulver zerreibliche, geruch- und geschmacklose, in Wasser, Alkohol, Aether und verdünten Säuren unlösliche Massen dar.

Die wässerige Lösung der Albuminate wird durch die meisten Metalloxyde gefällt. Die Niederschläge sind Verbindungen der Albuminate mit den Oxyden, die gewöhnlich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder zum Theil löslich, auch in überschüssigen Albuminaten nicht unlöslich sind. Wegen ihrer Eigenschaft, Metalloxyde aus ihren Auflösungen zu fällen, hat man Albumin und Albuminate überhaupt als Gegengifte bei Metallvergiftungen vorgeschlagen und angewendet, allein durch den soeben erörterten Umstand, dass diese Niederschläge nichts weniger als unlöslich sind, wird ihre Anwendbarkeit zu diesem Zwecke sehr beschränkt.

Die wässerige Lösung der Albuminate wird ferner durch Alkohol,

Digitized by Google

Mineralsäuren, durch Gerbsäure, zuweilen auch durch Essigsäure gefällt; sie dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach links.

Von kaustischen Alkalien werden dieselben sämmtlich zu gesättigtgelben Flüssigkeiten gelöst, wobei jedoch eine partielle Zersetzung stattfindet. Durch Säuren entstehen in den alkalischen Lösungen Niederschläge; concentrirte Salzsäure löst sie mit violettrother Farbe, concentrirte Essigsäure löst sie ebenfalls, in der essigsauren Lösung bewirken Ferrocyankalium und Ferridcyankalium Niederschläge. Concentrirte Salpetersäure färbt sie beim Erhitzen gelb (Xanthoproteïnsäure), Jod bewirkt ebenfalls eine intensiv gelbe Färbung (gutes Reagens unter dem Mikroskop), salpetersaures Quecksilberoxyd, welches salpetrige Säure enthält, bewirkt damit beim Erwärmen bis auf 100°C. eine charakteristisch rothe Färbung.

Mit Zucker und Schwefelsäure behandelt, färben sie sich schön purpurviolett.

Beim Erhitzen schmelzen sie, bräunen sich, blähen sich auf unter Ausstossung eines Geruchs nach verbranntem Horn und hinterlassen eine grauweisse, Kalk und Phosphorsäure enthaltende Asche.

Bei der trocknen Destillation geben sie empyreumatische Oele (Dippels-Oel) und reichliche Mengen von kohlensaurem Ammoniak. Zersetzungsproducte der Albuminate.

Mit Braunstein und Schwefelsäure oxydirt, geben die Albuminate zahlreiche Zersetzungsproducte, von denen folgende mit Sicherheit nachgewiesen sind:

Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure und Benzoësäure,

die Aldehyde der Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Benzoësäure (Bittermandelöl).

Neben Ammoniak werden dabei ausserdem organische flüchtige Basen gebildet.

Durch Säuren, Alkalien und durch Fäulniss werden die Albuminate in ganz analoger Weise zersetzt.

Mit Schwefelsäure gekocht liefern sie Leucin und Homologen desselben, Tyrosin, Ammoniak, flüchtige Fettsäuren, worunter Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und Baldriansäure, und wahrscheinlich auch Benzoësäure.

Durch Kalihydrat entstehen unter Entwickelung von Wasserstoffgas und reichlicher Mengen von Ammoniak dieselben Producte.

Durch die Fäulniss werden ebenfalls bedeutende Mengen flüchtiger Fettsäuren, Ammoniak und flüchtige organische Basen, Leucin, Tyrosin und ein flüchtiger krystallisirbarer Körper von dem Geruch der Fäces erzeugt.

Salpetersäure bewirkt neben Zucker- und Kleesäure die Bildung eines gelben, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen Stoffes, den man Xanthoproteïnsäure genannt hat. Durch Königswasser werden daraus mehrere Producte erzeugt, worunter zwei chlorhaltige: ein flüchtiger: Chlorazol und ein nichtflüchtiger syrupartiger.

Die Albuminate sind eminent fäulnissfähige Körper, hiemit steht ihre Wirkung als Fermente, zu deren wirksamsten sie gehören, jedenfalls im Zusammenhange. Die Albuminate sind sehr wirksame Fermente, und gehen leicht in Fäulniss über.

Man glaubte früher aus den Albuminaten durch Kochen derselben mit Kalilauge den Schwefel, welchen sie enthalten, als Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kali vollständig eliminiren zu können und nannte

Digitized by Google

den, aus diesen gekochten kalischen Lösungen durch Essigsäure sich abscheidenden, für schwefelfrei gehaltenen Körper Proteïn (von πρωτεύω, ich nehme den ersten Platz ein), indem man ihn für das Radical sämmtlicher Albuminate ansah und letztere als Verbindungen dieses Radicals mit Sauerstoff, Schwefel, Phosphor (?), Amid u. s. w. betrachtete. Daher der Name Proteïnverbindungen für die Albuminate.

Proteïntheorie.

Ein schwefelfreies Proteïn giebt es aber nicht und es ist gegenwärtig die Theorie und so ziemlich auch die Bezeichnung verlassen.

Constitution.

Ueber die chemische Constitution der Albuminate lässt sich trotz zahlreicher Untersuchungen gegenwärtig kaum noch eine Vermuthung wagen. Da die Albuminate so sehr leicht zersetzbar sind und alsbald in sehr tief eingreifender Weise zersetzt werden, so gelingt es nicht, aus den Zersetzungsproducten eine rationelle Formel der Albuminate zu construiren, denn es fehlen bei allen diesen Zersetzungen immer die Anfangsglieder und die Producte sind secundäre. Auch das Moleculargewicht dieser Körper ist so hoch, dass selbst die Aufstellung einer empirischen Formel Schwierigkeiten findet. Alles, was aus den verschiedenen Zersetzungsproducten der Albuminate hervorgeht, ist die Thatsache, dass diese Zersetzungsproducte zum Theil auf ein Kohlehydrat, zum Theil auf einen stickstoffhaltigen Körper bezogen werden könnten und es wäre daher möglich, dass sie als Verbindungen eines Kohlehydrats mit einem stickstoffhaltigen und schwefelhaltigen Körper zu betrachten wären.

Physiologische Bedeutung.

Die Albuminate besitzen eine sehr hervorragende physiologische Bedeutung: einerseits als die Hauptbestandtheile aller Säfte und Gewebe des Thierkörpers und ein auch nie fehlender Bestandtheil des Pflanzenorganismus, anderseits als wesentlicher Bestandtheil aller wirklichen Nahrungsmittel. Nahrungsstoffe, welche keine Albuminate enthalten, können einfach darum schon als vollkommene Nahrungsmittel nicht gelten, weil aus ihnen weder Blut noch Fleisch sich bilden kann, da der thierische Organismus die Albuminate nicht zu construiren vermag, sondern sie bereits fertig gebildet von aussen aufnehmen muss. Die pflanzenfressenden Thiere erhalten die für die Erneuerung ihres Fleisches und Blutes nöthigen Albuminate ebenfalls schon in ihrer Nahrung, da auch in den Pflanzen die Albuminate sehr verbreitet sind und hier allein primär gebildet werden. Für die Theorie der Ernährung war der Nachweis, dass die Albuminate der Thier- und Pflanzenfresser nicht allein identisch sind, sondern dass auch in den Pflanzen Stoffe vorkommen, die in ihrer Zusammensetzung und den meisten ihrer Eigenschaften den thierischen Albuminaten genau parallel gehen, von epochemachender Wichtigkeit.

Eintheilung der Albuminate.

Die Albuminate lassen sich je nach den Momenten, durch welche sie in die unlösliche Modification übergehen, in drei Hauptgruppen bringen:

1. Albuminate, die sich aus ihren Lösungen ohne Einwirkung von aussen, von selbst niederschlagen, sobald sie dem lebenden Organismus entzogen sind:

Die verschiedenen Arten des Faserstoffs oder Fibrins.

2. Albuminate, welche beim Erhitzen ihrer Lösungen auf 60°C. bis 70°C. unlöslich werden, gerinnen:

Die verschiedenen Arten des Albumins.

Digitized by Google

3. Albuminate, welche nicht, oder unvollständig durch Kochen, aber durch gewisse Fermente (Labmagen der Kälber) und durch organische Säuren aus ihren Auflösungen gefällt und in die unlösliche Modification übergeführt werden: Caseïn und ähnliche Stoffe.

Da von einer eigentlichen Formel der Albuminate nicht die Rede sein kann, so geben wir in Nachstehendem eine schematische Zusammenstellung der aus den besten Analysen abgeleiteten, mittleren procentischen Zusammensetzung der genauer studirten Albuminate: des Albumins aus Thieren und Pflanzen, des Fibrins, Syntonins und Klebers, des Thier- und Pflanzencaseïns und des Globulins.

Procentische Zusammensetzung der Albuminate.

	Thieralbumin	Pflanzenalbumin	Thierfibrin	Syntonin
Kohlenstoff	53,5	53,4	52,6	54,1
Wasserstoff	7,0	7,1	7,0	7,3
Stickstoff	15,5	15,6	17,4	16,0
Sauerstoff	22,4	23,0	21,8	21,5
Schwefel	1,6	0,9	1,2	1,1
	100,0	100,0	100,0	100,0

	Kleber	Thiercaseïn	Pflanzencaseïn	Globulin
Kohlenstoff	53,4	53,6	50,5	54,5
Wasserstoff	7,1	7,1	6,8	6,9
Stickstoff	15,6	15,7	18,0	16,5
Sauerstoff	22,8	22,6	24,2	20,9
Schwefel	1,1	1,0	0,5	1,2
	100,0	100,0	100,0	100,0

Unter den Bestandtheilen einiger Albuminate, des Fibrins und Albumins, wurde früher auch Phosphor angegeben und sogar quantitativ bestimmt; es ist aber sehr zweifelhaft geworden, ob die Albuminate Phosphor als solchen enthalten.

Da die verschiedenen Varietäten der Albuminate sich untereinander nur durch gewisse Reactionen unterscheiden, sie ferner ein eigentlich chemisches Interesse kaum, sondern vorwiegend physiologisches Interesse beanspruchen, so versparen wir uns ein näheres Eingehen auf diese Verhältnisse auf den dritten Band und geben hier nur eine kurze Uebersicht.

Albumin mit seinen Varietäten.

Albumin mit seinen Varietäten.

Charakteristisch für dieses Albuminat ist die Ausscheidung desselben aus seinen wässerigen Lösungen beim Erwärmen auf etwa 70°. Bei Gegenwart freier Alkalien erfolgt die Ausscheidung (Coagulation) erst nach dem Neutralisiren mit etwas Essigsäure. Albuminlösungen werden endlich durch gewisse Mineralsäuren, wie Salpetersäure, Salzsäure, Meta- und Pyrophosphorsäure, sowie durch die meisten Metallsalze gefällt, doch sind

diese Niederschläge im Ueberschusse des Fällungsmittels meist wieder, wenigstens zum Theile löslich. Auch Alkohol und Gerbsäure erzeugen Niederschläge. Die wässerige Lösung der Albumine wirkt endlich circularpolarisirend.

Die nun angenommenen Varietäten des Albumins sind:

Varietäten des Albumins. Serumalbumin, Bestandtheil aller Ernährungsflüssigkeiten, des Blutes, des Chylus, der Lymphe etc. — Eieralbumin, im Weissen der Vogeleier, — Paralbumin und Metalbumin, bisher nur in pathologischen Transsudaten nachgewiesen. — Acidalbumin, Globulin und Paraglobulin (fibrinoplastische Substanz). Letzteres findet sich im Blute, namentlich aber auch in der Krystalllinse und der Glasflüssigkeit des Auges.

Alle diese Varietäten des Albumins unterscheiden sich durch verschiedene Bedingungen der Coagulation, durch ein verschiedenes Circularpolarisationsvermögen und durch ein verschiedenes Verhalten gegen Kohlensäure und gewisse Salze.

Die wichtigste und charakteristische Eigenschaft des Paraglobulins oder der fibrinoplastischen Substanz ist, dass seine Lösungen mit den Lösungen des Fibrinogens (s. w. u.) zusammengebracht, zu Fibrin gerinnen.

Paraglobulin. Das Paraglobulin erhält man am besten aus Blutserum, durch Verdünnen mit dem zwanzigfachen Volumen Wasser und Einleiten von Kohlensäuregas, wobei das Paraglobulin sich niederschlägt.

Fibrinogen. Das Fibrinogen erhält man in ganz ähnlicher Weise aus Pericardialflüssigkeit (Herzbeutelwasser). Beide Albuminate lösen sich einmal abgeschieden, nicht in Wasser, wohl aber in verdünnter Salzsäure oder Kochsalzlösung. Löst man eines von beiden in verdünnter Chlornatriumlösung und trägt das andere in feuchtem Zustande ein, so erhält man Fibrin (s. u.).

Eieralbumin. Lösliches Eieralbumin, welches in der Indrustrie mehrfache Anwendung findet, erhält man, indem man Hühnereiweiss mit Wasser verdünnt, die Lösung filtrirt und das Filtrat bei einer unter 50° liegenden Temperatur verdunstet. Der Rückstand wird zur Entfernung der Fette mit Alkohol und Aether construirt. Auch aus Blutserum wird lösliches Albumin fabrikmässig dargestellt.

Noch wenig gekannt ist das

Pflanzenalbumin. Pflanzenalbumin, welches beim Aufkochen der Pflanzensäfte als Gerinnsel sich abscheidet.

Fibrin und ähnliche Albuminate.

Vorkommen. **Blutfibrin.** Blutfaserstoff. Im Blute, im Chylus, der Lymphe und pathologisch in einigen serösen Exsudaten findet sich, so lange sich die genannten Flüssigkeiten im Bereiche des lebenden Organismus befinden, fibrinogene Substanz aufgelöst, welche, wenn diese Flüssigkeiten der lebenden Gefässwand und damit dem Lebenseinflusse entzogen werden, unter dem Einflusse theilweise ungekannter Momente, namentlich aber

Digitized by Google

eines den Blutkörperchen angehörenden Bestandtheils: des Paraglobulins, in das Blutplasma diffundirt, nach längerer oder kürzerer Zeit von selbst in jenen Körper übergeht, den wir Faserstoff nennen und auf dessen Unlöslichwerden die Gerinnung des aus der Ader gelassenen, oder des in den Adern von Leichen befindlichen Blutes beruht. Ob jener aufgelöste Stoff identisch ist mit dem freiwillig geronnenen, ist nicht ermittelt, da er durch seine Eigenschaft, an der Luft alsbald zu gerinnen, sich jeder genaueren Untersuchung im löslichen Zustande entzieht. Auf dem Unlöslichwerden des Faserstoffs beruht die Gerinnung des Blutes.

Der geronnene Faserstoff stellt im feuchten frischen Zustande eine gelblich-, auch wohl graulich-weisse, fest-weiche, elastisch-zähe Masse von scheinbar faseriger Structur dar, welche geruch- und geschmacklos und in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist. Getrocknet besitzt sie alle den unlöslichen Albuminaten zukommenden Eigenschaften und lässt sich in diesem Zustande auch von anderen Gliedern der Gruppe durchaus nicht unterscheiden. Eigenschaften des geronnenen Faserstoffs.

Der feuchte geronnene Faserstoff löst sich in Essigsäure und Alkalien leichter auf, als andere Albuminate; in salzsäurehaltigem Wasser quillt er zu einer gallertartigen Masse auf, ohne sich zu lösen, dagegen löst er sich in gewissen Salzen mit alkalischer Basis, namentlich in Salpeterlösung, wenn er mehrere Stunden lang bei 30° bis 40°C. damit digerirt wird.

In Berührung mit Wasserstoffsuperoxyd bewirkt er eine sehr lebhafte Zersetzung desselben, wobei unter Aufbrausen Sauerstoff entweicht.

Die Gerinnung des Blutes kann durch verdünnte Lösungen von schwefelsauren, salpetersauren, salzsauren und kohlensauren Alkalien verlangsamt, ja wohl gar gänzlich gehindert werden.

Dem Blutfibrin sind mehr oder weniger verwandt:

Myosin. Dieses Albuminat wurde aus gefrorenen Froschmuskeln gewonnen, indem man dieselben mit einer Mischung von Schnee und Chlornatrium zerrieb und unter starker Abkühlung filtrirte. Das Filtrat in kaltes Wasser gegossen, schied sofort Myosin als Gerinnsel ab. Das Myosin ist unlöslich in Wasser, löslich in verdünnten Säuren und Alkalien und in verdünnter Kochsalzlösung. Aus dieser Lösung wird es durch concentrirte Kochsalzlösung wieder gefällt, aus schwach sauren Lösungen durch Erhitzen. Myosin.

Das Myosin soll derjenige Bestandtheil des Muskelsaftes sein, der die Gerinnung des aus den Muskeln ausgepressten Saftes und indem es innerhalb der Muskeln coagulirt, die Todtenstarre bedingt. Aus todtenstarren Muskeln soll es durch 10procentige Kochsalzlösung ausgezogen werden können.

Syntonin. Wird aus Fleisch durch salzsäurehaltiges Wasser ausgezogen; die Lösung, durch ein Alkali neutralisirt, erstarrt zu einer opalisirenden Gallerte, allmählich setzt sich daraus das Syntonin ab. Durch Behandlung mit Wasser, Alkohol und Aether gereinigt, stellt es eine cohärente, elastische, weisse Masse dar, die in Kalkwasser und verdünnten Alkalien leicht löslich ist; die Auflösung in Kalkwasser ge- Syntonin.

rinnt beim Kochen wie Albumin. Aus dieser Auflösung, sowie auch aus der in Alkalien, wird es durch concentrirte Lösungen neutraler Alkalisalze präcipitirt.

Auch in Essigsäure und salzsäurehaltigem Wasser von $^1/_{10}$ Procent Säuregehalt löst sich das Syntonin auf, dagegen ist es in Salpeterwasser unlöslich. Die alkalischen Auflösungen des Syntonins werden durch Salpetersäure und Chromsäure gefällt, ebenso beim Kochen damit durch Chlorcalcium und schwefelsaure Magnesia.

Ein ähnliches Albuminat: Parasyntonin, wurde aus einer Brustwassersuchtflüssigkeit erhalten.

Kleber.

Kleber. In den Cerealien ist eine Substanz enthalten: der Kleber, der durch Behandlung mit Weingeist sich in einen in Weingeist unlöslichen, das Pflanzenfibrin und einen darin löslichen: Pflanzenleim zerlegen lässt.

Man erhält den Kleber in grösster Menge aus dem Weizenmehl, indem man selbes mit Wasser zu einem Teige anmacht, diesen hierauf in ein Leinwandsäckchen einbindet und dann mit Wasser so lange knetet, bis das Stärkemehl und andere Stoffe vollkommen entfernt sind. Im Säckchen bleibt dann der Kleber zurück, eine gelblich-graue, zähe, elastische Masse.

Pflanzenfibrin.

Das Pflanzenfibrin stellt eine grauweisse, elastisch-zähe, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Masse dar, die in verdünnten Alkalien leicht löslich ist und daraus durch Neutralisation mit Essigsäure gefällt wird. Auch in sehr verdünnter Salzsäure ist es löslich, es wird aus diesen Lösungen durch Neutralsalze gefällt.

Pflanzenleim.

Mucedin.

Glutaminsäure.

Der Pflanzenleim (Gliadin) ist eine in verdünntem Weingeist lösliche, zähe, knetbare Masse. Absoluter Alkohol fällt aus seiner weingeistigen Lösung eine schleimige, nach dem Trocknen spröde Masse: Mucedin. Durch Kochen mit verdünnten Säuren spaltet sich dieses in Leucin, Tyrosin und Glutaminsäure: $\Theta_5 H_9 N \Theta_4$, eine krystallisirbare, der Asparaginsäure isomere Säure. Beim Keimen der Samen geht das Pflanzenfibrin in ein lösliches noch nicht rein dargestelltes Albuminat über, Diastas genannt. Es ist dadurch merkwürdig, dass es bei 70° grosse Massen von Stärke in Dextrin und Zucker zu verwandeln vermag (vergl. S. 561). Es ist im Malz und Malzauszug enthalten.

Brot.

Das Brot ist ein aus Mehl und Wasser angeknetetes und gewöhnlich mittelst Hefe oder Sauerteig in leichte Gährung versetztes, endlich bei einer bestimmten Wärme im Backofen ausgebackenes Nahrungsmittel.

Das Mehl besteht hauptsächlich aus Stärke und Kleber. Durch Anmachen des Mehls mit Wasser zu einem Teige wird eine gewisse Menge Stärke in Dextrin und Zucker verwandelt. Bei dem Gehenlassen erfolgt nun durch den Zusatz von Hefe oder Sauerteig eine Zerlegung dieses Zuckers in Alkohol und Kohlensäure, wobei letztere durch den zähen Teig nicht entweichen kann, sondern selben, namentlich der eigenthümlichen Beschaffenheit des Klebers halber nur auftreibt, oder locker porös macht. Der Zweck dieses Verfahrens ist nicht die Erzeugung von Alkohol und Kohlensäure, sondern die Ueberführung des Teiges in eine leichter verdauliche, den Magen weniger beschwerende

Digitized by Google

Form. Der in die bekannten Gestalten gebrachte Teig wird hierauf in den Backofen bei 200 bis 220° C. gebacken, wobei Alkohol und Kohlensäure gänzlich entweichen, während an der Oberfläche des Brotes eine Röstung stattfindet, in Folge deren ein Theil der Stärke, die Kruste bildend, in Dextrin und Assamar verwandelt wird. Auch im Innern scheint ein Theil der Stärke durch das Backen eine Veränderung zu erleiden. Man hat Versuche gemacht, in grossen Bäckereien den Alkohol, der beim Brotbacken entweicht, nicht verloren gehen zu lassen. In der That beträgt der beim Brotbacken in die Luft gejagte Alkohol für den jährlichen Brotbedarf des ehemaligen deutschen Bundes nicht weniger wie 250000 Ohm. Doch sind alle derartige Versuche am Kostenpunkte der Verdichtungsapparate gescheitert. Auch das Gehen durch Gährung, durch eine Kohlensäureentwickelung aus einem kohlensauren Salze zu ersetzen, hat man namentlich viel in England und neuerlichst auch in Deutschland und Amerika versucht (Horsford-Liebig's Backpulver). Das sogenannte Schwarzbrot enthält nicht unbeträchtliche Mengen freier Milchsäure aus dem Sauerteige stammend.

Caseïn und ähnliche Albuminate.

Caseïn. Käsestoff. Das Caseïn ist ein wesentlicher Bestandtheil der Milch aller Säugethiere und ist darin wahrscheinlich, ähnlich wie dies beim Albumin der Fall ist, unter Beihülfe von freiem Alkali aufgelöst. **Caseïn.**

Die lösliche Modification des Caseïns stellt im unter 50° C. getrockneten Zustande eine bernsteingelbe, geruchlose Masse dar, von fadem Geschmack, die sich in Wasser zu einer gelben, schleimigen Flüssigkeit löst, welche sehr rasch in Fäulniss übergeht. **Lösliche Modification.**

Caseïnlösungen gerinnen beim Kochen nicht, in offenen Gefässen aber abgedampft, überziehen sie sich mit weissen Häuten, die weggezogen, sich immer wieder erneuern und aus unlöslich gewordenem Caseïn bestehen (Milchhaut).

Caseïnlösungen werden ferner durch Mineralsäuren, durch Alkohol, Gerbsäure und Metallsalze, ähnlich dem Albumin, gefällt, allein sie werden auch, was beim Albumin nicht der Fall ist, durch organische Säuren, namentlich Essigsäure, niedergeschlagen.

Wird Chlorcalcium zu einer Caseinlösung gesetzt und die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, so scheidet sich eine Verbindung von Caseïn mit Kalk aus. Aehnlich verhält sich schwefelsaure Bittererde.

Ein merkwürdiges Verhalten zeigen endlich Caseïnlösungen gegen jenen Kälbermagen, den die Zoologen Lab nennen. Bringt man nämlich Caseïnlösungen mit Lab in Berührung, so schlägt sich alsbald das Casein nieder, indem es durch ein im Lab und zwar in der Schleimhaut desselben, enthaltenes Ferment in die unlösliche Modification verwandelt wird. Die Ausscheidung erfolgt am raschesten bei etwa 50° C. Dieses Verhalten charakterisirt das Casein vor allen übrigen Albuminaten, es wird auch praktisch bei der Bereitung der Molken- und Käsefabrikation verwerthet. **Verhalten der Caseïnlösungen gegen Lab.**

Die unlösliche Modification oder das geronnene Caseïn ist frisch gefällt eine weisse, flockige Masse, die getrocknet hart, hornartig, gelblich **Unlösliche Modification.**

Digitized by Google

und pulverisirbar wird. Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, quillt aber in Wasser etwas auf.

Behandelt man den löslichen Käsestoff mit Alkohol, so wird er undurchsichtig und bekommt das Ansehen von geronnenem Albumin. Ein Theil löst sich dabei in Alkohol, in noch grösserer Menge beim Kochen. Das gelöste Caseïn scheidet sich aber beim Erkalten grossentheils wieder aus. Das mit Alkohol behandelte Caseïn löst sich beim Erwärmen ziemlich leicht in Wasser.

Darstellung. Darstellung. Den löslichen Käsestoff erhält man durch Abdampfen von Milch bei niederer Temperatur und Behandlung des Rückstandes mit Aether, bis alles Fett entfernt ist. Man löst das so behandelte Caseïn in Wasser auf und schlägt es durch Alkohol nieder. Das Coagulum wird mit Alkohol gewaschen, getrocknet und gepulvert. In der unlöslichen Modification erhält man das Caseïn durch Fällen desselben aus abgerahmter Milch durch Essigsäure, Auswaschen des Niederschlags mit Wasser, Auspressen desselben und Behandlung mit Alkohol und Aether.

Praktische Bemerkungen. Käse. Praktische Bemerkungen. Das Caseïn wird nicht nur in der Milch als eigentlich nährender, d. h. blutbildender Bestandtheil derselben genossen, sondern auch in der mehr compacten Form von Käse. Der Käse besteht im Wesentlichen aus zum grossen Theil verändertem und in kaltem Wasser wieder löslich gewordenem, geronnenem Caseïn, welches diese Veränderungen während des Reifens erleidet, sowie aus ebenfalls grossentheils verändertem Fett: in Folge der Zersetzung des letzteren ebensowohl, wie vielleicht auch des ersteren sind in dem Käse als wesentliche, nie fehlende Bestandtheile flüchtige Fettsäuren enthalten, worunter Buttersäure, Baldriansäure, Caprin- und Capronsäure, wovon der eigenthümliche Geruch und Geschmack des Käses zum Theil abhängig erscheinen. In den schlechteren Käsesorten, wie im sogenannten Handkäse, rührt der Geruch von schwefel- und ammoniakhaltigen Fäulnissproducten her.

Die Käse werden aus abgerahmter Milch (magere Käse), oder aus nicht abgerahmter (fette Käse) bereitet. Die Milch wird durch Lab bei ungefähr 40° C. coagulirt. Das abgeschiedene Caseïn wird zur möglichst vollständigen Entfernung der Molken (vergl. S. 579) in Formen geschöpft, die so eingerichtet sind, dass der Rest der Molken abtropfen kann, was man durch Pressen befördert. Hierbei gewinnt der Käsestoff (die Käsematte) allmählich so viel Zusammenhang, dass er aus den Formen herausgenommen und zum Reifen hingestellt werden kann. Letzteres geschieht in kühlen Räumen, Kellern, auch wird während der Periode des Reifens der Käse täglich mit Salz eingerieben. Eine sorgfältige Entfernung der Molken und eine niedrige Temperatur während der Zeit des sogenannten Reifens sind Hauptbedingung zur Bereitung edler Käsesorten.

Dem Caseïn der Milch sehr ähnliche Albuminate sind im Eidotter (Vitellin), im Blute, in anderen thierischen Flüssigkeiten und in allen contractilen Geweben nachgewiesen. Sie werden auch wohl als Alkalialbuminat oder Serumcaseïn bezeichnet. Es gehört hierher weiterhin:

Legumin. **Pflanzencaseïn. Legumin.** In den Hülsenfrüchten, den Bohnen, Erbsen und Linsen, ferner in vielen ölreichen Samen, wie den Mandeln, kommt ein Albuminat vor, welches mit dem Caseïn der Milch alle wesent-

lichen Eigenschaften gemein hat. Es wird aus seinen Auflösungen durch Lab, durch Essigsäure, durch Alkohol u. s. w. niedergeschlagen und seine Lösung gerinnt beim Sieden nicht, sondern bildet wie die Milch beim Abdampfen eine sich immer wieder erneuernde Haut. Durch längeres Stehen wird sie unter Bildung von Milchsäure sauer.

Man stellt das Legumin dar, indem man Bohnen, Erbsen oder Linsen in warmem Wasser aufquellen lässt, hierauf zu einem Brei zerreibt, mit Wasser verdünnt, das Stärkemehl, die Membranen u. s. w. sich absetzen lässt und aus der decantirten Flüssigkeit das Pflanzencaseïn durch Essigsäure fällt.

In den Mandeln (den süssen, wie den bitteren) ist noch ein vom Legumin verschiedenes, durch Säuren und Wärme nicht gerinnbares Albuminat enthalten: Emulsin, welches ein sehr wirksames Ferment für Amygdalin (vergl. S. 590) und Salicin (vergl. S. 583) darstellt. Emulsin.

Hämoglobin.

Syn. Hämatoglobulin. Hämatokrystallin.

Unter diesen Bezeichnungen versteht man einen sehr merkwürdigen Körper, den Hauptbestandtheil der rothen Blutkörperchen, welcher auf verschiedene Weise aus dem Blute erhalten werden kann. Aus Hundeblut gewinnt man ihn durch Vermischen des defibrinirten Blutes mit etwa der gleichen Menge Wasser, Zusatz von Alkohol und 24stündiges Stehenlassen bei 0°. Nach dieser Zeit hat sich das Hämoglobin in Krystallen abgeschieden, welche durch Wiederauflösen in Wasser und abermaliges Vermischen mit Wasser umkrystallisirt werden. Hämoglobin

Das Hämoglobin krystallisirt in mikroskopischen rhombischen Krystallen und stellt bei 0° über Schwefelsäure getrocknet ein hell ziegelrothes Pulver dar. Das Hämoglobin ist sehr leicht zersetzbar und seine wässerige Lösung liefert durch Zersetzung zwei Albuminate und flüchtige Fettsäuren. Durch Behandlung mit Säuren und Alkalien spaltet es sich in einen braunen eisenhaltigen Farbstoff: Hämatin (mit 9 Proc. Eisen) und ein dem Globulin ähnliches, oder damit identisches Albuminat. Das durch eine wässerige Hämoglobinlösung, oder durch verdünntes Blut hindurchgegangene Licht erzeugt ein charakteristisches Spectrum. Dasselbe zeigt nämlich zwei dunkle Streifen (Absorptionsstreifen) zwischen den Frauenhofer'schen Linien D und E des Sonnenspectrums in Gelb und Grün. Leitet man in die Lösung Kohlensäure, oder behandelt man sie mit etwas Ammoniak oder Schwefelammonium, so werden diese Streifen durch einen einzigen schlecht begrenzten breiteren, in der Mitte zwischen D und E liegenden ersetzt. Schüttelt man aber nun die Lösungen wieder mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft, so treten die beiden Streifen wieder hervor. Die Fähigkeit, die beiden Absorptionsstreifen zu geben, kommt nur dem sauerstoffhaltigen Blute zu (Oxyhämoglobin). Aus

liefert bei der Zersetzung Albuminate und flüchtige Fettsäuren.

Optisches Verhalten.

Oxyhämoglobin und Kohlenoxydhämoglobin.

Digitized by Google

dem Oxyhämoglobin treibt Kohlenoxyd den Sauerstoff aus und bildet Kohlenoxydhämoglobin.

Das Hämoglobin besitzt in der That die merkwürdige Eigenschaft, sich mit gewissen Gasen, wie Sauerstoff und Kohlenoxyd zu eigenthümlichen losen Verbindungen zu vereinigen, die krystallisirbar sind und diese Gase sehr leicht, schon bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum wieder abgeben.

Das Hämoglobin zersetzt das Wasserstoffsuperoxyd unter Sauerstoffentwickelung.

Hämin und Hämatin.

Behandelt man Blut, oder Hämoglobin mit Essigsäurehydrat in mässiger Wärme, so scheiden sich aus der schwarzrothen Lösung allmählich dunkelroth gefärbte Krystalle aus (Häminkrystalle), die einer Zersetzung eines Bestandtheils der Blutkörperchen ihre Entstehung verdanken und für die Erkennung des Blutes in medico-legalen Fällen von Wichtigkeit sind. Beim Behandeln mit Alkalien liefern sie Chlormetalle und Hämatin (den eisenhaltigen rothen Blutfarbstoff).

Hämatoidin.

Hämatoidin. Dieser Körper wurde bis nun in dem Blutextravasate, welches in Folge geplatzter Graaf'scher Follikel bei der Menstruation, oder Conception entsteht, in alten Gehirnextravasaten, Hautsugillationen und in Eiterhöhlen der Extremitäten aufgefunden.

Das Hämatoïdin erscheint unter dem Mikroskope unter der Gestalt amorpher Körnchen, Kugeln oder zackiger Massen, oder in wohlausgebildeten monoklinometrischen Krystallen. Dieselben sind stark lichtbrechend und durchsichtig, von gelbrother bis rubinrother Farbe. In Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure, verdünnten Mineralsäuren und Alkalien ist das Hämatoïdin unlöslich, löslich aber in Chloroform: die Lösung in Chloroform scheidet beim Verdunsten Krystalle aus, die mit Salpetersäure die Gallenfarbstoffreaction geben. Concentrirte Alkalien lösen es allmählich mit rother Farbe; in Mineralsäuren aber, wenn dieselben concentrirt sind, löst es sich ebenfalls auf, wobei die Farbe zuerst in Braunroth, dann in Grün, Blau und Rosa übergeht, sodann verschwindet.

Das Hämatoïdin ist nach diesem Verhalten dem Bilirubin (vergl. S. 696) jedenfalls sehr nahe verwandt, wenn nicht, wie neuere Versuche vermuthen lassen, damit identisch. Es soll sich übrigens von letzterem durch Unlöslichkeit in Alkalien unterscheiden.

Albuminoïde.

Allgemeiner Charakter.

An die Albuminate schliesst sich eine Reihe dem Thierorganismus eigenthümlicher stickstoffhaltiger Stoffe an, die im Allgemeinen dadurch charakterisirt sind, dass sie nicht, wie die eigentlichen Albuminate vorzugsweise in Lösung und als Cytoblastem vorkommen, sondern meist selbst organisirt sind und Bestandtheile der verschiedenen thierischen Gewebe bilden. Man hat sie Albuminoïde genannt.

Digitized by Google

Ihre Zusammensetzung nähert sich einigermaassen jener der Albuminate, doch enthalten sie weniger Kohlenstoff. In ihrem Verhalten unterscheiden sie sich von den eigentlichen Albuminaten vorzüglich durch ihre Nichtfällbarkeit durch Salpetersäure und Ferrocyankalium. Ihre Zersetzungsproducte stimmen im Allgemeinen mit jenen der Albuminate überein.

Ihre Constitution ist unbekannt. Die chemisch besser gekannten sind folgende:

Knochenleim. Glutin. Zusammensetzung in 100 Thln.: Kohlenstoff 50,76, Wasserstoff 7,15, Stickstoff 18,32, Schwefel 0,56, Sauerstoff 23,21. Knochenleim.

Unter dem Namen Leim begreift man Substanzen, die als solche im thierischen Organismus in der Regel keineswegs fertig gebildet vorkommen, sondern sich erst durch die Einwirkung kochenden Wassers auf gewisse thierische Gewebe, die man deshalb leimgebende nennt, bilden. Zu den leimgebenden Geweben gehört das Knorpelgewebe, der Knochenknorpel, das Bindegewebe, das Gewebe der Hornhaut und zum Theil das elastische Gewebe. Durch längeres Kochen gehen alle diese Gewebe unter Zerstörung ihrer histologischen Structur in Leim über.

Mit dem Namen Glutin oder Knochenleim bezeichnen wir den Leim, der durch Kochen der Knochenknorpel, der Sehnen, des Bindegewebes, des Hirschhorns, der Kalbsfüsse und der Fischschuppen erhalten wird. Ein mit dem Glutin in allen Eigenschaften übereinstimmender Stoff wurde im leukämischen Blute aufgefunden.

Der vollkommen reine getrocknete Knochenleim ist spröde, glasartig durchsichtig, nahezu farblos, ohne Geruch und Geschmack. Beim Erhitzen schmilzt er und zersetzt sich in höherer Temperatur. In kaltem Wasser quillt er auf, wobei er seine Durchsichtigkeit verliert, in kochendem löst er sich zu einer dicklichen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer Gallerte gesteht. Wasser, welches nur 1 Proc. Leim enthält, wird beim Erkalten noch gallertartig. Durch länger fortgesetztes Kochen verliert der Leim die Eigenschaft, beim Erkalten zu gelatiniren, dasselbe bewirkt concentrirte Essigsäure.

In Alkohol und Aether ist der Leim unlöslich.

Von Alaunlösung, sowie von Silber-, Kupfer-, Blei-, Quecksilberoxydul- und Eisensalzen werden Glutinlösungen nicht gefällt, ebensowenig durch Ferro- und Ferridcyankalium. Versetzt man aber eine Glutinlösung mit Alaun und hierauf mit mehr Kali, als zur Fällung der reinen Alaunlösung nöthig wäre, so entsteht ein Niederschlag, der eine Verbindung von Leim mit basisch-schwefelsaurer Thonerde ist. Verhalten gegen Reagentien.

Gerbsäure erzeugt auch in sehr verdünnten Leimlösungen einen starken gelblichen Niederschlag von gerbsaurem Leim. Auch die leimgebenden Gewebe selbst vereinigen sich mit Gerbstoff, den sie aus einer wässerigen Lösung vollständig aufnehmen, zu Verbindungen, die nicht mehr fäulnissfähig sind: Leder (vergl. Gerbstoffe S. 592).

Digitized by Google

Bei der trockenen Destillation liefert der Leim zahlreiche ammoniakalische Zersetzungsproducte, worunter die Basen Methylamin, Butylamin etc., die Picolin- und die diesen ähnlichen Pyrrolbasen.

An der Luft geht der Knochenleim leichter und rascher in Fäulniss über, als irgend eine andere Thiersubstanz. Mit Oxydationsmitteln behandelt, liefert er dieselben Producte wie die Albuminate, mit Schwefelsäure und Alkalien Glycin (vergl. S. 309), woher der Name Leimzucker oder Glycocoll für diesen Körper — und Leucin, nebst anderen nicht näher studirten Producten.

Gewinnung.

Gewinnung. Der Knochenleim wird als sogenannter Tischlerleim vielfach und in bekannter Weise angewendet. Zu den besseren Sorten verwendet man Pergament oder Thierhäute, zu den schlechteren: Sehnen oder Knochen. Letztere werden vor dem Kochen zur Entfernung der Knochenerde wohl auch mit roher Salzsäure ausgezogen. Die klare Leimlösung lässt man in hölzernen Formen erkalten. Am reinsten erhält man das Glutin, wenn man Bindegewebe, Hirschhorn, Kalbsfüsse oder Hausenblase bis zur völligen Lösung mit Wasser kocht, heiss filtrirt und durch längeres Behandeln der Gallerte mit kaltem Wasser, von den in kaltem Wasser löslichen Beimengungen befreit.

Der sogenannte Mundleim ist feiner Knochenleim mit Gummi und Zucker. Ausser seinen übrigen Anwendungen als Klebmittel dient der Knochenleim auch als Klärungsmittel für gerbstoffhaltige Flüssigkeiten.

Knorpelleim.

Knorpelleim. Chondrin. Zusammensetzung in 100 Thln.: Kohlenstoff 49,93, Wasserstoff 6,61, Stickstoff 14,47, Schwefel 0,41, Sauerstoff 28,58.

Diese Leimart bildet sich beim Kochen der permanenten Knorpel, der Knochenknorpel vor der Ossification, der Hornhaut des Auges und vieler pathologischer Geschwülste, insbesondere des sogenannten *Enchondroms* mit Wasser.

Die Eigenschaften des Chondrins stimmen mit denen des Glutins vielfach überein, namentlich gilt dies für das physikalische Verhalten, die Löslichkeitsverhältnisse und die Fähigkeit der Lösungen, beim Erkalten zu gelatiniren. Das Verhalten der Lösungen aber gegen Reagentien ist ein verschiedenes. Während nämlich Chondrin durch Essigsäure, Alaun und Metallsalze gefällt wird, ist dies bei Glutinlösungen nicht der Fall. Umgekehrt bringt Quecksilberchlorid in Glutinlösungen einen starken Niederschlag hervor, während in Chondrinlösungen nur eine Trübung entsteht.

Verhalten gegen Reagentien.

Chondrin soll durch Schwefelsäure zersetzt nur Leucin und kein Glycin geben. Beim Kochen mit Salzsäure liefert es unter anderen Zersetzungsproducten Traubenzucker.

Hornstoff.

Hornstoff. Keratin. Zusammensetzung in 100 Thln.: Kohlenstoff 50,86, Wasserstoff 6,78, Stickstoff 16,98, Schwefel 2,88, Sauerstoff 22,50.

Chemisch rein ist der Hornstoff noch nicht dargestellt und es ist überhaupt die chemische Natur des Horngewebes noch nicht genügend

Digitized by Google

erforscht. Zum Horngewebe rechnet man verschiedene Theile des thierischen Organismus, die in ihrer histologischen Structur mit jener der Hörner der wiederkäuenden Säugethiere Uebereinstimmung zeigen. Im jugendlichen Zustande bestehen sie alle aus kernhaltigen Zellen, welche aber bei späterer Entwickelung in kernlose Schüppchen oder Blättchen übergehen. Zellenmembran, Inhalt und Kern scheinen anfangs chemisch different zu sein. Es gehören hierher Epithelium, Epidermis, Nägel, Klauen, Horn, Haare, Wolle, Federn, Fischbein und Schildpatt.

Alle diese Gewebe sind ihrem grössten Theil nach unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; durch Kochen mit Wasser werden sie zum Theil weich, geben aber keinen Leim. Werden einige davon unter einem Drucke von mehreren Atmosphären mit Wasser gekocht, so gehen sie grösstentheils in Lösung (Haare). In sehr concentrirter Essigsäure quellen sie gallertartig auf und lösen sich, mit Ausnahme der Haare. In Alkalien lösen sie sich leicht auf; die alkalische Auflösung giebt mit Essigsäure versetzt, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff einen Niederschlag. Horn entwickelt schon mit Wasser gekocht Schwefelwasserstoff. Schwefelsäure zersetzt diese Gewebe unter Bildung von viel (4 Proc.) Tyrosin und Leucin. Salpetersäure färbt sie gelb (Xanthoproteïnsäure).

Die Vogelfedern und Haare geben eine Asche, die nicht unbeträchtliche Mengen von Kieselerde enthält.

Fibroin: $C_{15}H_{23}N_5O_6$. Das Fibroïn ist ein Bestandtheil der Seide und der sogenannten Herbstfäden. Fibroin.

Getrocknet stellt es eine weisse, glänzende, zerreibliche, geruch- und geschmacklose, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche, in Essigsäure nur wenig lösliche Masse dar, die sich in basisch-schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak löst, ebenso beim Kochen mit kaustischen Alkalien. Wird die alkalische Lösung mit Wasser verdünnt, so scheidet sich das Fibroïn wieder unverändert in Flocken aus. Concentrirte Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure lösen es ebenfalls auf, aus der mit Wasser verdünnten Auflösung wird es durch Gallustinctur wieder niedergeschlagen.

Eine Eigenthümlichkeit des Fibroïns ist es, dass es aus seinen Lösungen gefällt, stets wieder in Fadenform abgeschieden wird.

Durch längeres Kochen mit Schwefelsäure wird es unter Bildung von Tyrosin, Leucin und Glycin zersetzt.

Am bequemsten erhält man das Fibroïn aus Rohseide, indem man dieselbe mit kalter Natronlauge behandelt, die farblos gewordene nach etwa 18 Stunden abpresst, vollständig auswäscht und sie hierauf mit verdünnter Salzsäure behandelt. Der Rückstand ist Fibroïn.

Spongin ist eine ähnliche im Badeschwamm enthaltene Substanz, die aber bei der Zersetzung mit Schwefelsäure Glycin und Leucin, aber kein Tyrosin liefert. Spongin.

Digitized by Google

Seidenleim.

Seidenleim. Sericin: $C_{15}H_{25}N_5O_8$. Wird erhalten, indem man Seide längere Zeit unter starkem Drucke mit Wasser auskocht, wobei der Seidenleim in Lösung geht. Leimähnliche, gelblich durchscheinende, in kaltem Wasser leicht lösliche Masse. Die essigsaure Lösung giebt mit Ferrocyankalium einen grünlichen Niederschlag, die wässerige Lösung wird durch Alkohol, Gerbsäure, Bleiessig, salpetersaures Quecksilberoxydul und Zinnchlorid gefällt.

Durch Schwefelsäure entsteht aus Seidenleim neben Leucin und Tyrosin eine dem Glycin ähnliche Amidosäure, das Serin: $C_3H_7NO_3$. Es kann als Glyceraminsäure betrachtet werden.

Schleimstoff.

Schleimstoff. Mucin. Mit diesem Namen bezeichnet man gewisse, aus schleimigen thierischen Flüssigkeiten gewonnene Albuminoide. Am genauesten studirt ist das Mucin aus dem schleimig-zähen Inhalt einer Balggeschwulst und jenes aus dem Schleim der Weinbergschnecke. Zusammensetzung und Eigenschaften beider Mucine zeigen aber nicht unbedeutende Abweichungen. Das Mucin besitzt im hohen Grade die Eigenschaft, den Flüssigkeiten, in welchen es sich, wenn auch in geringer Menge aufgelöst befindet, eine zähe klebrige, stark fadenziehende Consistenz zu verleihen.

Seine Lösung gerinnt beim Kochen nicht, wohl aber durch Zusatz von Alkohol. Essigsäure erzeugt einen im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag, Mineralsäuren fällen den Schleim ebenfalls aus seinen Lösungen, im Ueberschuss der Säure löst sich aber der Niederschlag wieder auf. Die salzsaure Lösung wird durch Ferrocyankalium nicht gefällt, auch Gerbsäure und Quecksilberchlorid giebt keine Fällung. Die Lösungen des Schleims drehen die Polarisationsebene des Lichtes nach links. Beim Kochen mit Schwefelsäure liefert der Schleimstoff Leucin und Tyrosin.

Humussubstanzen.

Mit diesem Namen bezeichnet man eine Reihe brauner oder schwarzer, unkrystallisirbarer, wenig scharf charakterisirter Stoffe, die durch einen langsamen, der Verwitterung der Gesteinsarten ähnlichen Verwesungsprocess organischer Körper in der obersten Bodenschicht: der Ackererde, gebildet werden, ein Vorgang, den man im Allgemeinen mit dem Namen Humusbildung bezeichnet. Humussubstanzen. Humusbildung.

Diese Substanzen finden sich aber nicht ausschliesslich in der Ackererde, sondern auch im Torf, in Mineralwässern, Braunkohlen, ähnliche entstehen auch bei der Einwirkung von Säuren und Alkalien auf die allgemeinen Pflanzen- und Thierstoffe.

Ihr allgemeiner Charakter lässt sich in folgender Weise zusammenfassen: Allgemeiner Charakter.

Braungelbe bis schwarzbraune, amorphe Materien, nichtflüchtig, wahrscheinlich alle ternär zusammengesetzt, demnach aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehend, ausgezeichnet durch die Eigenschaft, Ammoniak zu absorbiren und aus Ammoniaksalzen das Ammoniak zurückzuhalten. Ihren Löslichkeitsverhältnissen nach sind sie verschieden, sie lassen sich von diesem Standpunkte aus eintheilen:

a. in solche, die für sich schon in Wasser löslich sind;

b. solche, die erst unter Vermittelung von Alkalien von Wasser gelöst werden und endlich in

c. in Wasser absolut unlösliche.

In Alkohol und Aether, sowie in flüchtigen und fetten Oelen sind sie ebenfalls meist unlöslich. Ihrem chemischen Charakter nach sind einige indifferent, andere aber haben den Charakter schwacher Säuren. Sie sind alle geschmack- und geruchlos.

Nach ihren Löslichkeitsverhältnissen hat man sieben bestimmte Humuskörper unterschieden: Eintheilung.

Quellsäure Quellsatzsäure Ulminsäure	für sich in Wasser löslich,
Huminsäure Geïnsäure	in Alkalien löslich,
Humin Ulmin	in Wasser und Alkalien unlöslich.

Alle diese Körper sind nicht als reine chemische Individuen anzusehen, da sie in einer fortwährenden Umsetzung begriffen sind und alle Garantien ihrer Reindarstellung fehlen. Wir werden daher nur zwei die-

ser Substanzen hervorheben, da sie als Bestandtheile der Mineralquellen häufig angeführt werden.

Quellsäure und Quellsatzsäure.

Nachweis derselben in Mineralquellen.

Die Quellsäure und Quellsatzsäure finden sich in Mineralquellen, ausserdem aber auch in der Ackererde, in vermodertem Holze und im Ocker eisenhaltiger Mineralquellen. In Mineralquellen weist man sie nach und trennt sie von einander, indem man die ockerigen Absätze derselben, oder die Wasserrückstände selbst mit Kalilauge kocht, die kalische Lösung mit Essigsäure versetzt und hierauf essigsaures Kupferoxyd hinzufügt. Der entstehende bräunliche Niederschlag ist quellsatzsaures Kupferoxyd. Aus dem Filtrat fällt kohlensaures Ammoniak quellsaures Kupferoxyd.

Um die Säuren zu erhalten, werden beide Salze durch Schwefelwasserstoff zerlegt.

Sie sind braune, sauer und etwas zusammenziehend schmeckende amorphe Materien. Die Quellsäure giebt bei der trockenen Destillation Essigsäure. Zu den eigentlichen für sich in Wasser unlöslichen Humussäuren gehören die Huminsäure und Geïnsäure, während die noch in Wasser lösliche Ulminsäure den Uebergang zu diesen bildet. Alle drei kommen in der schwarzen humusreichen Gartenerde vor. Indifferente Humusstoffe sind das Ulmin und Humin.

Merkwürdiges Verhalten der Ackererde gegen Salzlösungen.

Eine merkwürdige Eigenschaft der Ackererde muss, da sie zum Theile wenigstens von dem Gehalte derselben an Humusstoffen abhängig und für die Pflanzenernährung von grosser Wichtigkeit ist, hier noch erwähnt werden. Die Ackererde besitzt nämlich das Vermögen, Salzlösungen, mit denen sie in Berührung kommt, ihre Bestandtheile ganz oder zum Theil zu entziehen und sie, indem sie sich mit ihnen gewissermaassen verbindet, unlöslich zu machen. Namentlich entzieht die Ackererde den Lösungen des kaustischen Ammoniaks und der Ammoniaksalze das Ammoniak vollständig, während die Säuren der Ammoniaksalze dabei in Lösung gehen. Ebenso hält die Ackererde eine beträchtliche Menge Kali und Phosphorsäure aus diese Stoffe enthaltenden Salzlösungen zurück, während die Absorptionsfähigkeit derselben für Natron eine geringere ist und sich gar nicht auf das Chlor, die Schwefelsäure und die Salpetersäure erstreckt. Diese gehen in Form eines Kalk- oder Magnesiasalzes unabsorbirt durch die Erde durch. Aus Lösungen von kieselsaurem Kali wird von humusreichen Erden das Kali grösstentheils zurückgehalten, während Kieselsäure fast gar nicht absorbirt wird. Auch die Auflösungen der Salze von Zink, Blei, Kupfer, Quecksilber und anderer schwerer Metalle, erleiden mit Ackererde in Berührung eine Zersetzung, indem die Basen von der Ackererde gebunden werden, während die Säuren an Kalk, Thonerde und andere Basen gebunden in Lösung gehen.

Digitized by Google

Analyse organischer Verbindungen.

Eine genaue Beschreibung der Methoden, deren wir uns zur Analyse organischer Verbindungen bedienen, gehört nicht in den Bereich eines Elementar-Lehrbuches, wir geben daher in Nachstehendem nur die allgemeinsten Grundzüge derselben und zwar zunächst nur zur Erläuterung der Principien, auf denen diese Methoden fussen.

Der unmittelbare Zweck jeder chemischen Analyse ist die Zerlegung zusammengesetzter Körper in ihre Bestandtheile. Stellt sich die chemische Analyse die Aufgabe, die organischen Verbindungen in ihre Elemente oder Grundstoffe zu zerlegen, so heisst sie Elementaranalyse. Dieselbe ist entweder qualitativ oder quantitativ, je nachdem bei der Ausmittelung der Bestandtheile einer organischen Verbindung nur auf die Natur derselben, oder auch auf ihre Gewichtsmenge Rücksicht genommen wird. Elementaranalyse.

Die qualitative Analyse muss, falls es sich um noch unbekannte organische Verbindungen handelt, der quantitativen stets vorangehen, denn bevor man an die Gewichtsbestimmung der Elemente einer organischen Verbindung denken kann, muss man erst wissen, welche Elemente darin vorhanden sind.

Qualitative Elementaranalyse.

Prüfung auf Kohlenstoff. Der Kohlenstoffgehalt der meisten organischen Verbindungen giebt sich dadurch zu erkennen, dass sie brennbar sind und bei unvollständiger Verbrennung Kohle hinterlassen. Wenn es an Luft nicht mangelt und die Verbrennung vollständig von Statten geht, verbrennt aller Kohlenstoff zu Kohlensäure. Viele organische Verbindungen sind aber in der Wärme ohne Zersetzung flüchtig; bei diesen lässt sich die Abscheidung von Kohle dadurch bewirken, dass man ihre Dämpfe durch glühende Röhren leitet; bei einigen wenigen findet aber, obgleich sie nicht flüchtig sind, eine Abscheidung von Kohle nicht statt (Oxalsäure z. B.). Prüfung auf Kohlenstoff.

Alle organischen Verbindungen aber geben beim Verbrennen mit Kupferoxyd, oder anderen leicht reducirbaren Metalloxyden Kohlensäure. Mischt man daher die fragliche Substanz mit Kupferoxyd und erhitzt sie in einem Glasrohre zum Glühen, so entwickelt sich Kohlensäure, welche,

in Kalk oder Barytwasser geleitet, durch den gebildeten Niederschlag leicht erkannt wird.

Prüfung auf Wasserstoff.

Prüfung auf Wasserstoff. Der Wasserstoff der organischen Substanzen giebt sich dadurch zu erkennen, dass die vollkommen trockne organische Substanz beim Glühen mit Kupferoxyd Wasser entwickelt, welches sich an den kälteren Theilen des Apparates in Tropfen ansammelt.

Prüfung auf Stickstoff.

Prüfung auf Stickstoff. Ein Stickstoffgehalt organischer Verbindungen kann auf mehrfache Weise nachgewiesen werden.

1) Körper, welche einigermaassen viel Stickstoff enthalten, verbreiten beim Verbrennen oder Erhitzen den bekannten Geruch verbrannter Haare oder Federn. Nimmt man das Erhitzen in einer trocknen Proberöhre vor und hängt in selbe ein mit destillirtem Wasser angefeuchtetes Curcumapapier, so wird letzteres gebräunt.

Empfindlicher aber sind folgende Methoden:

2) Man mischt die wo möglich gepulverte Substanz mit Natronkalk: einem Gemenge von kaustischem Natron und kaustischem Kalk und erhitzt in einer trocknen Proberöhre. Ist die Substanz stickstoffhaltig, so wird der Stickstoff in Ammoniak umgesetzt (vergl. S. 64), welches entweicht; ein mit salpetersaurer Quecksilberoxydullösung befeuchtetes Streifchen Filtrirpapier, dann in die Röhre gehängt, wird in Folge der Reduction des Quecksilberoxyduls geschwärzt.

3) Man erhitzt die getrocknete Substanz mit einem Stückchen Natrium oder Kalium in einer vollkommen trocknen Proberöhre, behandelt den Rückstand nach völligem Verbrennen des Metalls mit wenig Wasser, filtrirt, versetzt die filtrirte Lösung mit Eisenoxydul-Oxydlösung, lässt ein wenig digeriren und fügt dann Salzsäure im Ueberschuss hinzu. Eine entsprechende blaue Färbung, oder ein blauer Niederschlag giebt den Stickstoffgehalt zu erkennen. Dieses Verfahren gründet sich darauf, dass, wenn man Kalium oder Natrium mit einer stickstoffhaltigen, organischen Substanz glüht, Cyankalium entsteht.

Prüfung auf Schwefel.

Prüfung auf Schwefel. Der Schwefel in organischen Verbindungen wird am sichersten dadurch nachgewiesen, dass man die fragliche Substanz mit reinem kohlensauren Natron und Salpeter innig gemischt glüht, die Schmelze in Wasser aufnimmt und die Lösung, nach vorgängigem Ansäuern mit Salzsäure, mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure prüft.

Manche schwefelhaltige Substanzen entwickeln übrigens schon für sich geglüht, Schwefelwasserstoff, der sich durch Bleipapier nachweisen lässt; sicherer erfolgt dies beim Kochen derselben mit starker Kalilauge und Uebersättigen mit einer Säure. Schmilzt man sie mit etwas Kalihydrat auf einem Silberbleche, so wird Letzteres in Folge der Bildung von Schwefelsilber geschwärzt.

Ist der Schwefelgehalt nicht zu gering, so führt auch nachstehende

Methode zum Ziele. Man macht eine Mischung von Soda, Stärkemehl und der auf ihren Schwefelgehalt zu prüfenden organischen Substanz, glüht sie auf Platindraht in der Reductionsflamme, bringt dann die Probe mit einem Tropfen Wasser in ein Uhrglas und setzt einen kleinen Krystall von Nitroprussidnatrium hinzu. War Schwefel vorhanden, so wird die Flüssigkeit prachtvoll purpurfarben.

Prüfung auf Phosphor. Man verfährt wie bei der Prüfung auf Schwefel, indem man die Substanz mit einer Mischung von kohlensaurem Alkali und Salpeter glüht, wobei der Phosphor zu Phosphorsäure oxydirt wird. In der wässerigen Lösung der Schmelze lässt sich dann die Phosphorsäure durch die geeigneten Reagentien nachweisen. Prüfung auf Phosphor.

Prüfung auf Sauerstoff. In einzelnen Fällen erkennt man den Sauerstoffgehalt organischer flüssiger Verbindungen daran, dass sie mit Kalium oder Natrium zusammengebracht, dieses oxydiren, wobei der Wasserstoff in Bläschen entweicht; in den meisten Fällen aber kann man den Sauerstoffgehalt organischer Stoffe nur aus der quantitativen Bestimmung der übrigen Elemente erschliessen. Prüfung auf Sauerstoff.

Prüfung auf Chlor, Brom und Jod. In chlorhaltigen Substitutionsproducten organischer Natur lässt sich das Chlor durch die gewöhnlichen Reagentien an und für sich nicht nachweisen. Ebenso verhalten sich die correspondirenden brom- und jodhaltigen organischen Verbindungen. Wenn aber die organische Substanz zerstört und das Chlor an ein Metall gebunden wird, mit dem es eine schwerflüchtige Verbindung bildet, so kann man die gewöhnlichen Reagentien mit Erfolg anwenden. Um daher organische chlor-, brom- und jodhaltige Verbindungen auf einen Gehalt an diesen Elementen zu prüfen, glüht man sie, mit Kalk oder Natronkalk innig gemischt, löst die geglühte Masse in verdünnter chlorfreier Salpetersäure auf und setzt salpetersaures Silberoxyd zu. Der Niederschlag, der Chlor-, Brom- und Jodsilber sein kann, ist nach den Regeln der analytischen Chemie weiter zu untersuchen. Auch durch Behandlung mit Natriumamalgam kann vielen chlor-, brom- und jodhaltigen organischen Verbindungen Chlor, Brom und Jod völlig entzogen und in Chlor-, Brom- und Jodnatrium übergeführt werden. Prüfung auf Chlor, Brom und Jod.

Die Prüfung auf andere nicht flüchtige anorganische Substanzen, auf Metalloxyde etc., geschieht meist nach Zerstörung der organischen Substanz durch Hitze, ebenfalls nach den hier nicht näher zu erörternden Regeln der analytischen Chemie.

Digitized by Google

Quantitative Elementaranalyse.

Die quantitative Elementaranalyse bestimmt die **Gewichtsmengen**, in welchen die Elemente in einer organischen Verbindung enthalten sind. Da wir einen Körper erst dann näher zu studiren im Stande sind, wenn wir seine Zusammensetzung kennen, so ist die Elementaranalyse eine der wichtigsten Operationen und es hat nichts so sehr zu den raschen Fortschritten der organischen Chemie, welche die letzten Decennien kennzeichnen, beigetragen, wie die Ausbildung einer einfachen und leicht ausführbaren Methode der Elementaranalyse, die wir zunächst Liebig verdanken.

Mit dem Namen organischer Elementaranalyse bezeichnet man im engeren Sinne die Bestimmung des Kohlenstoffs, des Wasserstoffs und des Stickstoffs.

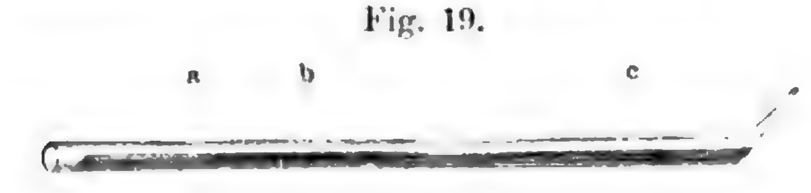
Von diesen Bestimmungen wird jene des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in einer Operation ausgeführt, während jene des Stickstoffs für sich vorgenommen wird.

Bestimmung des Kohlen- u. Wasserstoffs.

1. **Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs.** — Man ermittelt das Gewicht des in einer organischen Verbindung enthaltenen Kohlenstoffs und Wasserstoffs, indem man dieselbe **verbrennt**, wobei sämmtlicher Kohlenstoff in Kohlensäure und sämmtlicher Wasserstoff in Wasser verwandelt wird. Nimmt man diese Verbrennung in einer Weise vor, die einerseits ihre Vollständigkeit gewährleistet und andererseits gestattet, die gebildete Kohlensäure und das gebildete Wasser ohne allen Verlust aufzusammeln und mit Genauigkeit zu wägen, so hat man damit alle Bedingungen zur Berechnung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, vorausgesetzt, dass man eine genau gewogene Menge der **vollkommen trocknen** organischen Substanz verbrannt hat. Da die Moleculargewichte der Kohlensäure und des Wassers genau bekannt sind, so findet man durch einen einfachen Ansatz die diesen Verbindungen entsprechenden Mengen von Kohlenstoff und Wasserstoff, die in den gefundenen Gewichtsmengen Kohlensäure und Wasser enthalten sind.

Um den obigen Bedingungen zu genügen, wird die vorher genau gewogene und vollkommen getrocknete organische Substanz mit Kupferoxyd, mit Kupferoxyd und zugeleitetem Sauerstoff, oder endlich mit chromsaurem Bleioxyd innig gemischt, zum Glühen erhitzt, wobei diese Oxyde ihren Sauerstoff an die organische Substanz abgeben und ihren Kohlenstoff in Kohlensäure, ihren Wasserstoff in Wasser verwandeln; man nimmt ferner die Verbrennung in einem Raume, in schwer schmelzbaren Glasröhren (Verbrennungsröhren) Fig. 19 vor, der mit Apparaten in luftdichter Verbindung steht, die zur Absorption der gebildeten Kohlensäure und des gebildeten Wassers dienen und deren

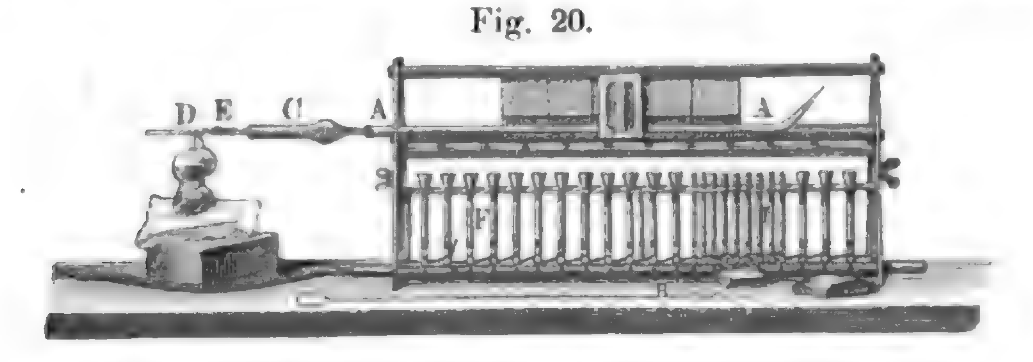
Fig. 19.



Gewichtszunahme nach der Verbrennung die Gewichtsmenge dieser beiden Verbrennungsproducte ergiebt.

Einen sehr allgemein verbreiteten Verbrennungsofen, in welchem die Röhren durch Leuchtgas zum Glühen erhitzt werden, versinnlicht Fig. 20. Die Verbrennungsröhre *A*, liegt im Verbrennungsofen auf einer

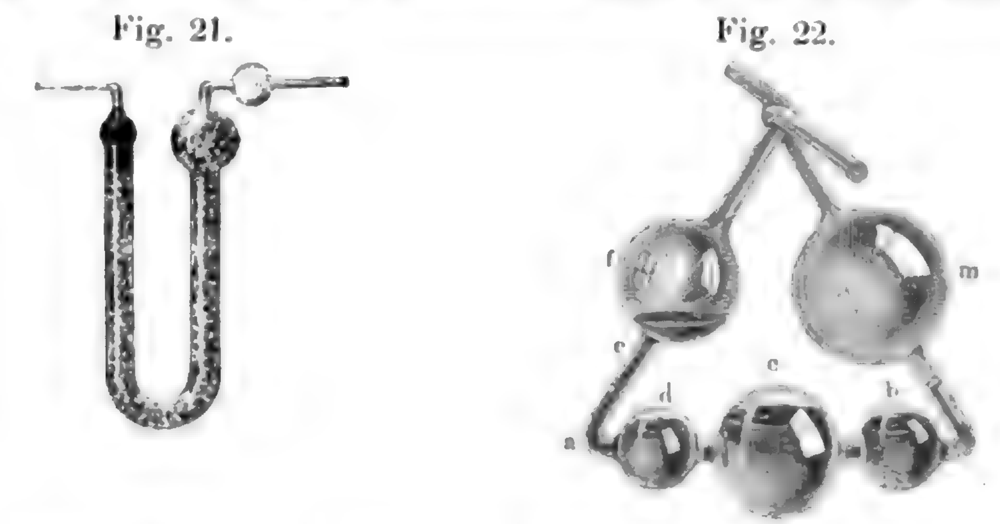
Fig. 20.



Rinne von Kupferblech und wird durch die Gasbrenner *F* von vorn nach rückwärts schreitend zur Rothgluth gebracht.

An das vordere offene Ende der Verbrennungsröhre sind die zur Absorption des gebildeten Wassers und der gebildeten Kohlensäure dienenden Apparate luftdicht angefügt. Zur Absorption des Wassers dient das Chlorcalciumrohr, dessen zweckmässigste Form Fig. 21 wiedergiebt und welches mit Stücken von scharf getrocknetem porösen Chlorcalcium gefüllt ist. An das Chlorcalciumrohr schliesst sich natürlich

Fig. 21. Fig. 22.



ebenfalls luftdicht der zur Absorption der Kohlensäure dienende Apparat an. Die verbreitetste Form desselben ist die des Liebig'schen Kugelapparates, Fig. 22. Er ist, wie die Zeichnung andeutet, mit starker Kalilauge theilweise gefüllt und garantirt durch seine Gestalt eine vollständige Absorption der Kohlensäure. Die Verbindung dieser Apparate mit dem Verbrennungsrohr versinnlicht Fig. 20 (*C* Chlorcalciumrohr, *E* Kautschukverbindung, *D* Kugelapparat).

Schreitet man zur Verbrennung einer organischen Substanz, so füllt man in das Verbrennungsrohr zuerst eine 3 bis 4 Zoll lange Schicht von Kupferoxyd, sodann wenn die Substanz fest und pulverisirbar ist, ein inniges Gemenge von Kupferoxyd und etwa 0,28 bis 0,4 Grm. der vorher genau getrockneten und gewogenen organischen Substanz, dann wieder

Kupferoxyd. Man fügt sodann die vorher ebenfalls genau gewogenen Absorptionsapparate an und erhitzt die Röhre allmählich von vorn nach hinten, wobei die Hitze der Gasflammen durch die die Röhre umgebenden Thonplatten (vgl. Fig. 20) zusammengehalten wird. Ist die Verbrennung beendigt, so bricht man die hintere Spitze der Verbrennungsröhre ab und saugt einige Minuten lang kohlensäurefreie Luft durch den Apparat, um die noch im Verbrennungsrohr zurückgebliebene Kohlensäure dem Absorptionsapparate zuzuführen und durch atmosphärische Luft zu verdrängen. Man nimmt dann den Apparat auseinander und wägt die Chlorcalciumröhre und den Kugelapparat.

Wenn, wie das bei schwer verbrennlichen, kohlenstoffreichen Substanzen angemessen ist, die Verbrennung mit chromsaurem Blei vorgenommen wird, so ist der Gang der Verbrennung der gleiche. Verbrennt man aber mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas, so verbindet man, wenn die Verbrennung wie gewöhnlich beendigt ist, das hintere Ende der Verbrennungsröhre durch einen Kautschukschlauch mit einem Sauerstoffgasometer und leitet unter fortwährendem schwachen Glühen der Verbrennungsröhre so lange vollkommen getrocknetes, kohlensäurefreies Sauerstoffgas in langsamem Strome durch den Verbrennungsapparat, bis alles reducirte Kupfer und alle unoxydirte Kohle wieder völlig oxydirt sind, was man daran erkennt, dass die aus dem Kugelapparat entweichenden Gasblasen einen glimmenden Span entflammen. Schliesslich verdrängt man das Sauerstoffgas im Apparat durch atmosphärische Luft.

Wenn Flüssigkeiten analysirt werden sollen, so erleidet das Verfahren einige Abweichungen. Man bringt dieselben in vorher gewogene kleine Glaskügelchen, Fig. 23, schmilzt die Spitze hierauf zu und wägt, wodurch man die Menge der darin enthaltenen Flüssigkeit erfährt. Diese Kügelchen wirft man dann, nachdem man ihre Spitzen abgebrochen hat, in die Verbrennungsröhren zum Kupferoxyd oder chromsauren Bleioxyd, womit die Röhre bis etwa zum vierten Theile gefüllt ist und füllt dann reines Kupferoxyd oder chromsaures Blei nach. Bei der Verbrennung

Fig. 23.

Fig. 24.

selbst ist dahin zu achten, dass die Flüssigkeit in dem Kölbchen durch vorsichtiges Erwärmen sehr allmählich austritt, damit die Dämpfe vom Kupferoxyd vollständig verbrannt werden können. Nichtflüchtige Flüssigkeiten und festweiche Körper, die sich nicht pulvern lassen, verbrennt man in Platin- oder Porzellanschiffchen von beistehender Gestalt, Fig. 24.

Stickstoffhaltige Substanzen geben beim Verbrennen gern Stickoxydgas, welches mit Luft gemengt als salpetrige Säure von der Kalilauge des Kugelapparates aufgenommen wird und daher das Gewicht der Kohlensäure zu hoch finden lässt. Um dies zu vermeiden, bringt man bei der

Digitized by Google

Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen in den vorderen Theil der Verbrennungsröhre eine Lage von Kupferdrehspänen, die man durch Glühen im Wasserstoffstrom vorher mit einer reinen metallischen Oberfläche versehen hat. Das glühende metallische Kupfer zersetzt das Stickoxydgas und macht den Stickstoff frei.

Bestimmung des Stickstoffs.

2. Bestimmung des Stickstoffs. Der Stickstoff wird zunächst nach zwei Methoden bestimmt. Entweder man sammelt den Stickstoff als Gas auf und misst sein Volumen, woraus sich nach Ausführung der nöthigen Correcturen der Temperatur und des Barometerstandes sein Gewicht berechnen lässt; oder man verwandelt ihn in Ammoniak und bestimmt dieses entweder als Platinsalmiak, oder durch Titriren. Diese Methoden werden nach verschiedenen Modificationen ausgeführt. Wir geben nur die gewöhnlichsten in den allgemeinsten Grundzügen.

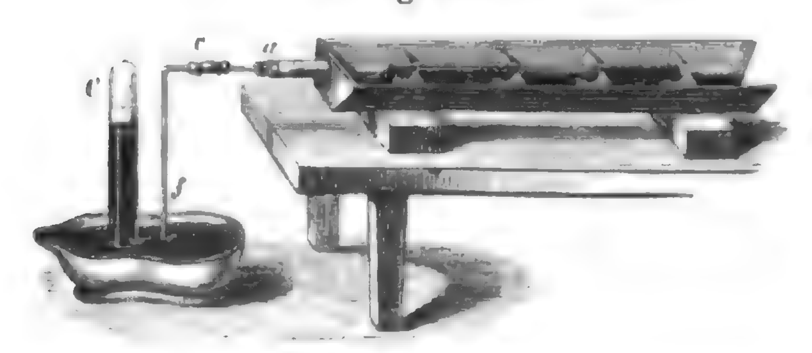
a. dem Volumen nach

Wenn eine stickstoffhaltige organische Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt wird, so wird sämmtlicher Stickstoff als Gas frei, während der Kohlenstoff zu Kohlensäure und der Wasserstoff zu Wasser verbrannt werden. Da aber die Verbrennungsröhre und die Apparate vor der Verbrennung atmosphärische Luft enthalten, so mischt sich diese bei der gewöhnlichen Art der Verbrennung dem Stickgase bei und es muss die Verbrennung unter Bedingungen vorgenommen werden, die die Gegenwart der atmosphärischen Luft ausschliessen. In zweckmässiger Weise geschieht dies dadurch, dass man eine lange, hinten rund abgeschmolzene Verbrennungsröhre, Fig. 25, von *a* bis *b* mit doppelt-kohlensaurem Natron, dann von *b* bis *c* mit reinem Kupferoxyd, von *c* bis *d* mit dem Gemische von Kupferoxyd und der gewogenen organischen Substanz, von *d* bis *e* wieder mit reinem Kupferoxyd und hierauf bis *f* mit reinen Kupferdrehspänen füllt.

Fig. 25.

Die so vorgerichtete Röhre legt man hierauf in einen Verbrennungsofen, Fig. 26 (ein derartiger Verbrennungsofen dient zur Verbrennung, wenn dieselbe nicht mit Leuchtgas, sondern durch glühende Holzkohlen vorgenommen wird), befestigt daran mittelst eines gut schliessenden Korkes *a* eine unter einem rechten Winkel gebogene Gasleitungsröhre *cf* und taucht diese in eine kleine Quecksilberwanne unter. Man erwärmt nun zuerst das doppeltkohlensaure Natron bei *b* durch einige glühende Kohlen und verdrängt durch die entweichende Kohlensäure und den Wasserdampf die

Fig. 26.



Digitized by Google

in der Röhre enthaltene atmosphärische Luft, welche in Blasen durch das Quecksilber entweicht. Wenn eine Probe dieser entweichenden Luft für sich aufgesammelt, von Kalilauge vollständig absorbirt wird, so kann man sicher sein, dass alle atmosphärische Luft ausgetrieben ist. Man bringt nun erst über die Mündung der Gasleitungsröhre eine zum Theil mit Quecksilber, zum Theil mit Kalilauge gefüllte, genau in Cubikcentimeter getheilte Glasglocke *C* und schreitet nun in gewöhnlicher Weise zur Verbrennung. Der gebildete Wasserdampf und die gebildete Kohlensäure werden von der Kalilauge aufgenommen, das Stickgas dagegen sammelt sich in Blasen aufsteigend in der Glocke an. Hat man die ganze Mischung zum Glühen gebracht und ist alle organische Substanz verbrannt, so ist nun die Verbrennungsröhre noch mit Kohlensäure und Stickgas gefüllt, die noch in die Glocke getrieben werden müssen. Dies bewerkstelligt man dadurch, dass man nun den noch unzersetzten Theil des doppelt-kohlensauren Natrons mit glühenden Kohlen umgiebt, so dass durch die sich entwickelnde Kohlensäure das noch in der Röhre befindliche Stickgas in die Glocke übergeführt wird.

Die während der Verbrennung entwickelte Kohlensäure, so wie auch die aus dem kohlensauren Natron stammende wurde von der Kalilauge absorbirt und das sich im oberen Theile der Glocke ansammelnde Gas besteht demnach nur aus Stickstoff. Um das Gas zu messen, d. h. sein Volumen zu bestimmen, bringt man die Glocke, durch Quecksilber abgesperrt, in einen grossen Cylinder mit destillirtem Wasser, wobei das Quecksilber untersinkt und die Kalilauge sich mit dem Wasser mischt. Man erneuert das Wasser, lässt die Glocke einige Stunden lang stehen, bis Gas und Wasser die Temperatur des Zimmers angenommen haben und misst dann das Gas, nachdem man die Temperatur des Wassers und den Barometerstand notirt hat. Man reducirt hierauf das gemessene Gas auf Normaltemperatur und Normalbarometerstand, wobei man die Tension des Wasserdampfes in Rechnung bringt und erfährt nun durch eine einfache Berechnung das Gewicht des Stickstoffs. Ist

V = das Volumen des Stickstoffs in Cubikcentimetern,
b = der Barometerstand in Millimetern,
t = die Temperatur des Wassers nach Graden C.,
w = die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur t in Millimetern,

so ist das Gewicht des erhaltenen Stickstoffs in Grammen:

$$= \frac{V.(b - w)}{760 \,.\, (1 + 0{,}0367\, t)} \,.\, 0{,}0012562.$$

Vergl. übrigens Bd. I, 2te Aufl., Seite 144.

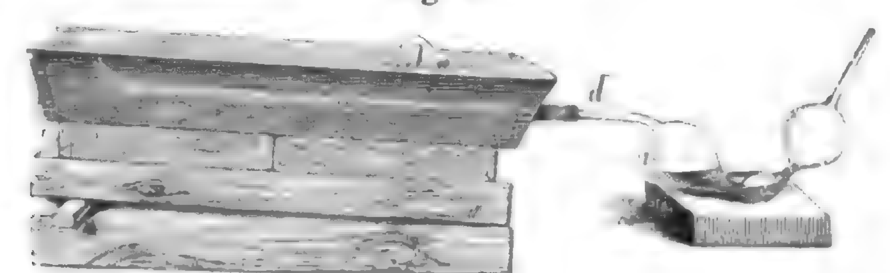
b. in der Form von Ammoniak.

Die zweite Methode, bei welcher der Stickstoff in Ammoniak verwandelt und als solcher bestimmt wird, gründet sich auf das Seite 64 erörterte Verhalten stickstoffhaltiger organischer Stoffe beim Glühen mit den Hydraten der kaustischen Alkalien, wobei sämmtlicher Stickstoff derselben in Ammoniak verwandelt wird.

Digitized by Google

Man verbrennt die vorher vollkommen getrocknete und genau gewogene organische Substanz mit einem Gemenge von kaustischem Natron und kaustischem Kalk: sogenanntem Natronkalk, in einer Verbrennungsröhre, die kürzer wie die bei Kohlenstoffbestimmungen, sonst aber gerade so gestaltet ist, nachdem die Füllung derselben in ganz ähnlicher Weise wie bei Kohlenstoffbestimmungen ausgeführt wurde. Mit der Verbrennungsröhre verbindet man mittelst eines durchbohrten Korkes luftdicht den zur Absorption des Ammoniaks bestimmten und mit verdünnter Salzsäure halb gefüllten eigens gestalteten Kugelapparat *a*, Fig. 27 und glüht nun die Röhre in analoger Weise, wie bei Kohlenstoffbestimmungen. Den zusammengestellten Apparat versinnlicht Fig. 27.

Fig. 27.



Das Ammoniak wird von der Salzsäure vollständig absorbirt, während Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe entweichen und Kohlensäure von dem Natronkalk zurückgehalten wird. Nach beendigter Verbrennung bricht man die hintere Spitze ab, saugt Luft durch den Apparat und bringt hierauf den Inhalt des Kugelapparates in eine Porzellanschale, spült denselben mit einem Gemisch von Alkohol und Aether vollständig aus und bestimmt nun das Ammoniak durch Ueberführung desselben in Ammoniumplatinchlorid, indem man die mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzte Lösung im Wasserbade abdampft und den Rückstand mit einem Gemisch von Alkohol und Aether extrahirt, welches den Platinsalmiak ungelöst lässt, der nun auf einem gewogenen Filter gesammelt und nach dem Trocknen bei 100° C. dem Gewichte nach bestimmt wird. Oder man glüht den Platinsalmiak und wägt das rückständige Platin.

Auch kann man das von titrirter Oxalsäure, statt von Salzsäure absorbirte Ammoniak, auf mehrfache Weise titriren.

3. Bestimmung des Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelgehalts organischer Verbindungen. Man verfährt dabei genau in derselben Weise, wie bei der qualitativen Prüfung auf diese Stoffe, nur mit dem Unterschiede, dass man eine abgewogene Menge der Substanz anwendet und das erhaltene Chlor-, Brom- und Jodsilber, oder den schwefelsauren Baryt ebenfalls wägt.

Bestimmung des Chlors, Broms, Jods und Schwefels.

4. Bestimmung des Sauerstoffs. Derselbe wird immer nur aus dem Verluste bestimmt, da eine genaue Methode zur Bestimmung desselben bisher noch fehlt.

Bestimmung des Sauerstoffs.

Ableitung der Formeln und der Moleculargewichte aus den Analysen.

Berechnung der Analyse.

Die durch die Analyse gelieferten Zahlen berechnet man zunächst auf 100 Theile. Allein durch die procentische Zusammensetzung erhalten wir keinen Ausdruck, der uns die Anwendung unserer Symbole ermöglicht, denn diese bedeuten uns ja diejenigen Gewichtsmengen der Elemente, welche wir als ihre Atomgewichte bezeichnen. Um aus der procentischen Zusammensetzung das Verhältniss der in der analysirten Substanz enthaltenen Gewichtsmengen des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Sauerstoffs u. s. w. zu den Atomgewichten dieser Elemente abzuleiten, genügt es allerdings, die durch die procentische Zusammensetzung gegebenen Gewichtsmengen durch die Atomgewichte der bezüglichen Elemente zu dividiren. Die Quotienten werden dieses Verhältniss zum Ausdruck bringen. So ist die procentische Zusammensetzung der Essigsäure nachstehende:

Kohlenstoff	40,00	Gewthle.
Wasserstoff	6,67	„
Sauerstoff	53,33	„
	100,00	Gewthle.

$$\text{Nun ist } \frac{40,00}{12} = 3,3$$

$$„ \quad \frac{6,67}{1} = 6,6$$

$$„ \quad \frac{53,33}{16} = 3,3$$

Die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoff-Atome in der Essigsäure stehen daher in dem Verhältniss von 3,3 : 6,6 : 3,3, oder was dasselbe ist, von 1 : 2 : 1, der einfachste Formel-Ausdruck für die Zusammensetzung der Essigsäure ist daher: $\text{C}\,H_2\,\Theta$, wobei man aber nicht weiss, ob dieser Ausdruck dem Moleculargewicht der Essigsäure entspricht, oder ob letzteres ein Vielfaches dieses Ausdruckes ist. Man muss daher erst das Moleculargewicht der Essigsäure feststellen.

Die Essigsäure ist eine einbasische Säure, in ihren Salzen ist daher ein Atom Wasserstoff durch ein Atom eines einwerthigen Metalls ersetzt. Stellen wir nun das Silbersalz der Essigsäure dar und analysiren wir es, so finden wir, dass in 100 Thln. desselben enthalten sind:

Silber	64,68	Gewthle.
Rest der Essigsäure	35,32	„
	100,00	Gewthle.

Der mit einem Atom Silber im essigsauren Silber verbundene Rest der Essigsäure wägt daher 59 Gewthle., denn

64,68 : 35,32 = 108 : 59
Silber Atomgew. des Silbers

Im essigsauren Silber sind aber an die Stelle von 1 Atom = 1 Gewichtstheil Wasserstoff der Essigsäure 1 Atom = 108 Gewthle. Silber getreten. Das Moleculargewicht der freien Essigsäure ist demnach: 59 + 1 = 60.

Würde die Formel $\text{Ɵ}H_2\text{Ɵ}$ das Moleculargewicht der Essigsäure ausdrücken, so wäre es 30, denn: 12 + 2 + 16 = 30; das Moleculargewicht wurde aber durch den Versuch = 60, d. h. doppelt so gross gefunden und es ist daher die Moleculargewichtsformel der Essigsäure:

$$\text{Ɵ}_2 H_4 \text{Ɵ}_2.$$

In ähnlicher Weise ermittelt man das Moleculargewicht und die Formel der organischen Basen, indem man ein neutrales Salz derselben darstellt und dazu eine Säure von genau bekanntem Moleculargewichte wählt.

In anderen Fällen wählt man zur Moleculargewichtsbestimmung der organischen Basen ihre Platindoppelsalze, die dem Ammoniumplatinchlorid analog zusammengesetzt sind und wobei das hohe Atomgewicht des Platins die Schärfe der Bestimmung erhöht.

Bei indifferenten organischen Verbindungen sucht man das Moleculargewicht derselben in vielen Fällen dadurch zu ermitteln, dass man sie in Verbindungen von bekanntem Moleculargewicht zerlegt, oder man verwandelt sie in andere Stoffe von bekannter Formel, zu denen sie in einer nachweisbaren Beziehung stehen.

Bei flüchtigen organischen Verbindungen endlich kann die Bestimmung der Dampfdichte derselben, so wie sie eine Controle für die Richtigkeit der Analyse abgiebt, auch dazu dienen, das Moleculurgewicht derselben festzustellen, wenn man dabei von der Voraussetzung ausgeht, dass das Molecularvolumen aller flüchtigen organischen Verbindungen = 2 ist, d. h. dass der Raum, welchen den Moleculargewichten entsprechende Gewichtsmengen der Dämpfe flüchtiger organischer Verbindungen einnehmen, doppelt so gross ist, wie der von 1 Gewthl. oder einem Atom Wasserstoff erfüllte, oder eben so gross, wie der von 1 Mol. (2 At.) Wasserstoff erfüllte. Bestimmung der Dampfdichte.

Ueber die Methoden, die man bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes des Dampfes organischer Verbindungen anwendet, müssen die Lehrbücher der Physik und die unten verzeichneten Werke nachgesehen werden. Wir wollen hier nur den Werth und die Anwendung derselben an einem Beispiele zeigen, wobei wir uns auf das im I. Bde. dieses Werkes über die Raumverhältnisse chemischer Verbindungen Gesagte beziehen.

Wir schreiben bekanntlich die Formel des Alkohols

$$\text{Ɵ}_2 H_6 \text{Ɵ}.$$

Seine Dampfdichte, oder sein Volumgewicht (auf H = 1 bezogen) wurde durch den Versuch bestimmt und 23,17 gefunden.

Berechnen wir aus obiger Formel die Dampfdichte des Alkohols, so haben wir:

$Ȼ_2$	= 2	Vol.	= 24	Gewthle.
H_6	= 6	„	= 6	„
Θ	= 1	„	= 16	„
1 Vol. Alkohol			= 46	Gewthle.

1 Mol. = 2 Volumina, daher $\frac{46}{2} = 23$ = Volumgewicht des Alkohols, womit das gefundene: 23,17, nahe genug übereinstimmt.

Diejenigen Leser, welche sich über die hier nur kurz angedeuteten Methoden der Elementaranalyse, über Berechnung der Analyse, Ableitung der Formeln, Dampfdichtebestimmung u. s. w. des Näheren belehren wollen, verweisen wir auf nachstehende Werke:

Anleitung zur Analyse organischer Körper von J. Liebig. Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse von R. Fresenius. Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler, zweite Auflage, Bd. I. Handbuch der analytischen Chemie von H. Rose.

Digitized by Google

Alphabetisches Register.

A.

Abietinsäure 633.
Acaroïdharz 637.
Acetal 218.
Acetamid 220.
Aceton 221.
Acetone 88.
Acetonitril 419.
Acetopyrophosphorige Säure 224.
Acetopyrophosphorsäure 224.
Acetum 206.
— aromaticum 210. 625.
— camphoratum 210.
— destillatum 210.
— Plumbi 211.
— scilliticum 210.
— vini 210.
Acetyl 206.
Acetyläpfelsäure-Aethyläther 353.
Acetylbromür 218.
Acetylchlorür 218.
Acetylcyanür 420.
Acetylen 398.
Acetylendibromid 398.
Acetylenjodid 398.
Acetylenschwefelsäure 398.
Acetylentetrabromid 398.
Acetylhydrür 215.
Acetylocitronsäure-Aethyläther 366.
Acetylpersulfid 220.
Acetylsäure 206.
Acetylsuperoxyd 219.
Acetylverbindungen 206.
Acidalbumin 702.
Acidum aceticum 206.
— — dilutum 206.
— — glaciale 206.
— benzoïcum 495.
— hydrocyanicum 411.
Aconitin 664.
Aconitsäure 370.
Aconsäure 369.
Acroleïn 263.
Acropinakon 263.
Acryl 261.
Acrylaldehyd 263.
Acrylsäure 261.
Acrylverbindungen 261.
Adipinsäure 348.
Aepfelsäure 351.
Aepfelsäure-Aethyläther 353.
Aepfelsaure Salze 352.
Aerugo crystallisata 212.
Aesculetin 588.
Aesculin 588.
Aethal 191.
Aether 83.
— aceticus 213.
— anaestheticus 172.
— zusammengesetzte 84.
Aetheraminsäuren 93.
Aetherin 150.
Aetherische Oele 96. 613.
Aetherol 150.
Aethersäuren 85.
Aethersulfokohlensäure 444.
Aethionsäure 294.
Aethomethoxalsäure 329.
Aethyl 143.
— acetyläpfelsaures 353.
— äpfelsaures 353.
— ameisensaures 204.
Aethyl, benzoësaures 496.
— buttersaures 230.
— caprinsaures 243.
— caprylsaures 241.
— cyansaures 422.
— essigsaures 213.
— laurinsaures 244.
— myristinsaures 244.
— ölsaures 270.
— önanthylsaures 240.
— palmitinsaures 245.
— propionsaures 227.
Aethylacetamid 221.
Aethyläther 153.
Aethylalkohol 143.
Aethylamidoparaoxybenzoësäure 678.
Aethylamidosalicylsäure 678.
Aethylamin 160.
Aethylamyl 186.
Aethylamylanilin 463.
Aethylanilin 462.
Aethylbenzoësäure 511.
Aethylbenzol 477.
Aethylbromür 153.
Aethylcamphor 624.
Aethylcamphorsäure 626.
Aethylcaprylamin 190.
Aethylcetyläther 192.
Aethylchlorür 152.
Aethylconiin 647.
Aethylcrotonsäure 267.
Aethylcyanür 419.
Aethyldiacetamid 221.
Aethyldimethylcarbinol, tertiäres 187.
Aethyldisulfür 158.
Aethyldithionsäure 160.

Digitized by Google

Aethylen 280.
— einfach gebromtes 283.
— freies 281.
Aethylenacetyloxychlorür 285.
Aethylenäther 286.
— gemischte 286.
Aethylenalkohol 284.
Aethylenbleimercaptid 288.
Aethylenbromid 282.
Aethylenchlorid 281.
Aethylendiamin 289.
Aethylendipyridyldiammoniumjodür 665.
Aethylendisulfonsäure 292.
Aethylenjodid 283.
Aethylenmercaptan 287.
Aethylenmilchsäure 321.
Aethylenoxyamin 291.
Aethylenoxybromür 285.
Aethylenoxychlorür 285.
Aethylenoxyd 286.
Aethylenoxyhydrosulfid 288.
Aethylenoxysulfid 288.
Aethylenschwefelsäure 292.
Aethylenschweflige Säure 293.
Aethylensulfhydrat 287.
Aethylensulfid 287.
Aethylentrimethyloxyamin 291.
Aethylenverbindungen 280.
Aethylglycid 393.
Aethylglycin 312.
Aethylglycol 284.
Aethylhydrür 171.
Aethylidenchlorid 282.
Aethylidenmilchsäure 314.
Aethyljodür 153.
Aethylkakodyl 163.
Aethylkalium 166.
Aethylkohlensäure 152.
Aethyllactamid 321.
Aethylmercaptan 157.
Aethyl-Methyläther 157.
Aethylmilchsäure 318.
Aethylnatrium 166.
Aethylnicotinoxydhydrat 648.
Aethyloxalsäure 335.
Aethyloxyd 153.
— -Zinkoxyd 166.
Aethyloxyphenylamin 677.
Aethyloxysulfokohlensäure 444.
Aethylphenol 476.
Aethylphenylamin 462.
Aethylphosphorsäuren 152.
Aethylpiperidin 663.
Aethylsalicylsäure - Methyläther 522.
Aethylschwefelsäure 149.
Aethylsulfhydrat 157.
Aethylsulfocarbonsäure 444.
Aethylsulfokohlensäure 159.
Aethylsulfonsäure 160.
Aethylsulfür 158.
Aethyltrisulfür 158.
Aethylverbindungen 143.
Aethylwasserstoff 171.
Aethylzink 166.
Alanin 217. 320.
Alanine 93.
Albumin 701.
Albuminate 97. 697.
Albuminoïde 709.
Aldehyd 215.
Aldehyd-Ammoniak 217.
— saures schwefligsaures 217.
Aldehyde 87.
Alizarin 605.
Alizarindinte 596.
Alkalialbuminat 706.
Alkalien, Einwirkung derselben auf organische Verbindungen 63.
Alkalimetalle, Einwirkung auf organische Verbindungen 63.
Alkaloïde 645.
— flüchtige 646.
— nichtflüchtige 649.
Alkanna 608.
Alkohol, absoluter 143.
Alkoholate 144.
Alkohole, aromatische 482.
Alkohole 82.
Alkoholometer 145.
Alkoholometrie 145.
Alkoholradicale, deren Verbindungen und Beziehungen 113.
Allantoïn 675.
Allantursäure 676.
Allgemeine Eigenschaften organischer Verbindungen 54.
Alloxan 683.
Alloxansäure 683.
Alloxantin 684.
Allyl 258.
— benzoësaures 259.
— buttersaures 259.
— cyansaures 259.
— essigsaures 259.
— kohlensaures 259.
— oxalsaures 259.
— valeriansaures 259.
Allyläther 259.
— gemischte 259.
— zusammengesetzte 259.
Allylalkohol 258.
Allylamin 261.
Allyläthyläther 259.
Allylamyläther 259.
Allylbromür 260.
Allylchlorür 260.
Allylcyanür 419.
Allylen 399.
Allylendibromid 399.
Allylensilber 399.
Allylentetrabromid 399.
Allyliumhydroxyd 261.
Allyljodür 260.
Allylmercaptan 261.
Allylmercaptid 261.
Allylphenyläther 259.
Allylschwefelsäure 259.
Allylsulfhydrat 261.
Allylsulfocyanür 424.
Allylsulfür 260.
Allyltribromid 391.
Allylverbindungen 258.
Aloë 638.
Aloëresinsäure 638.
Aloïsol 638.
Aloïn 597.
Alphatoluylsäure 509.
Alphaxylylsäure 510.
Aluminiumäthyl 168.
Amalinsäure 672.
Amarin 501.
Ambra 644.
Ambrafettsäure 644.
Ambraïn 644.
Ameisengeist 204.
Ameisensäure 202.
Ameisensäureäther, zusammengesetzte 204.
Ameisensäure-Aldehyd 205.
Ameisensaure Salze 204.
Amidbasen 78.
Amide 89.
Amidoanissäure 530.
Amidoäthylschweflige Säure 695.
Amidobarbitursäure 686.
Amidobenzoësäure 526.
Amidobenzol 460.
Amidobutilactinsäure 325.
Amidobuttersäure 233. 325.
Amidocapronsäure 327.
Amidochrysamminsäure 598.
Amidocuminsäure 536.
Amidoessigsäure 309.
Amidoglycolsäure 309.
Amidoleucinsäure 327.
Amidomalonsäure 340.
Amidomesitylol 479.
Amidomilchsäure 320.
Amidooxindol 555.

Digitized by Google

Amidoparaoxybenzoësäure 530.
Amidophloretinsäure 678.
Amidopropionsäure 320.
Amidosäuren 93.
Amidoterephtalsäure 540.
Amidotoluol 474.
Amidotoluylsäure 532.
Amidovaleriansäure 326.
Amidovalerolactinsäure 326.
Amidoxylol 477.
Aminsäuren 92.
Ammoniak, Einwirkung desselben auf organische Verbindungen 64.
Ammonium, äpfelsaures, saures 204.
— ameisensaures 204.
— bernsteinsaures, neutrales 344.
— cyansaures 422.
— essigsaures 211.
— fulminursaures 428.
— harnsaures 682.
— isäthionsaures 293.
— oxalsaures, neutrales 334.
— — saures 334.
— pikrinsaures 460.
— purpursaures 686.
— thiocyansaures 423.
Ammoniumbasen 80.
Amygdalin 499. 590.
Amygdalinsäure 591.
Amyl 179.
— ameisensaures 205.
— benzoësaures 496.
— buttersaures 231.
— cyansaures 422.
— essigsaures 215.
— palmitinsaures 245.
— propionsaures 227.
— valeriansaures 235.
Amyläther 181.
— zusammengesetzte 183.
Amylalkohol 179.
Amylamin 184.
— chlorwasserstoffsaures 184.
— -Platinchlorid 184.
Amylanilin 462.
Amylbenzol 480.
Amylbromür 183.
Amylcamphor 624.
Amylcetyläther 192.
Amylchinolinjodür 665.
Amylchlorür 182.
Amylcyanür 419.
Amyldithionsäure 184.
Amylen 302.
Amylenalkohol 303.
Amylenbromür 303.
Amylenchlorür 303.
Amylenoxychlorür 303.
Amylenoxyd 303.
Amylenverbindungen 302.
Amylessigsäure 240.
Amylglycol 303.
Amylhydrür 187.
Amyljodür 183.
Amylmercaptan 183.
Amylmethylbenzol 487.
Amyloxalsäure 335.
Amyloxyd 181.
Amyloxydhydrat 179.
Amyloxysulfocarbonsäure 445.
Amylphenylamin 462.
Amylphosphorige Säure 182.
Amylphosphorsäure 182.
Amylschwefelsäure 182.
Amylsulfür 183.
Amylsulfonsäure 184.
Amylurethan 443.
Amylum 560.
Amylverbindungen 179.
Amylwasserstoff 186.
Amyrin 636.
Anacardöl 385.
Ananasöl 231.
Anchoïnsäure 349.
Anchusin 608.
Andaquiewachs 253.
Angelicasäure 266.
— -Anhydrid 266.
Anhydride 76.
Anilide 91. 463.
Anilin 460.
Anilinfarbstoffe 461.
Anilotinsäure 583.
Anilsäure 525.
Animeharz 636.
Anisalkohol 530.
Anisdisulfonsäure 530.
Anisöl 621.
Anisol 452.
Anissäure 528.
Anissulfonsäure 530.
Anisylchlorür 530.
Anisylige Säure 530.
Anthracen 552.
Antiarin 598.
Antimondiamyl 185.
Antimondiamylchlorür 185.
Antimonoxyd-Kali, weinsaures 360.
Antimontriäthyl 165.
Antiweinsäure 362.
Apfelöl 235.
Aposorbinsäure 581.
Appert's Methode zum Conserviren 70.
Apple-oil 235.
Aqua Amygdalar. amarar. 500.
— Cerasor. nigror. 500.
— Goulardi 211.
— Laurocerasi 500.
Aquae destillatae 615.
Arabin 565.
Arabinsäure 565.
Arachinsäure 248.
Aräometer 145.
Arbutin 586.
Argentacetyloxyd 398.
Aribin 649.
Aricin 656.
Aromatische Verbindungen 446.
Arrak 148.
Arrow-root 562.
Arsa 148. 579.
Arsenäthyliumjodür 163.
Arsendiäthyl 163.
Arsendiäthyljodür 164.
Arsendiäthylsäure 164.
Arsendimethyl 133.
Arsendimethyldiamyliumjodür 185.
Arsendimethyldiamyliumoxydhydrat 185.
Arsendimethyldiäthyliumjodür 165.
Arsendimethyldiäthyliumoxydhydrat 165.
Arsenmonomethyl 132.
Arsenmonomethylbichlorid 132.
Arsenmonomethyloxyd 132.
Arsenmonomethylsäure 132.
Arsentriäthyl 164.
Arsentriäthylchlorür 164.
Arsentriäthyljodür 164.
Arsentriäthyloxyd 164.
Arsentriäthylsulfid 164.
Arsentrimethyl 134.
Asa foetida 638.
Asaron 623.
Asarumöl 623.
Asparagin 354.
Asparaginsäure 355.
Asphalt 641.
— künstlicher 642.
Asphaltmastix 641.
Assamar 564.
Athamanthin 598.
Atomigkeit der Säuren 75.
Atomzahlen, Gesetz der paaren 45.
Atropasäure 517.
Atropin 660.
Austracamphen 618.
Axungia pedum tauri 387.

Digitized by Google

Axungia porci 386.
Azaleïn 461.
Azelaïnsäure 269. 349.
— -Anhydrid 269.
Azelsäure 349.
Azobenzoësäure 506.
Azobenzol 464.
Azoconydrin 647.
Azodioxindol 555.
Azoxindol 555.
Azoxybenzol 464.

B.

Baldrianöl 623.
Baldriansäure 234.
Balsame 631. 632.
Balsamum copaivae 634.
— nucistae 384.
— opodeldoc 389.
— peruvianum 633.
— styracis 634.
— tolutanum 634.
Barbitursäure 686,
Barytsaccharat 575.
Baryum, äthionsaures 294.
— äthylendisulfonsaures 293.
— buttersaures 230.
— caprinsaures 234.
— capronsaures 238.
— caprylsaures 241.
— chrysamminsaures 597.
— isäthionsaures 293.
— methylendisulfonsaures 280.
— propionsaures 227.
— valeriansaures 235.
Basen, organische 77.
Basicität der Radicale 74.
— der Säuren 75.
Bassiaöl 247.
Bassinsäure 247.
Bassoragummi 567.
Bassorin 566.
Basternzucker 576.
Baumöl 384.
Baumölseife 389.
Behenöl 248.
Behenölsäure 271.
Behensäure 248.
Benzaldehyd 498.
Benzamid 497.
Benzanilid 497.
Benzhydrol 502.
Benzil 501.
Benzilsäure 501.
Benzin 448.
Benzoëharz 634.
Benzoë-Monosulfonsäure 508.
Benzoë-Schwefelsäure 508.
Benzoësäure 493.
Benzoësäure-Anhydrid 496.
Benzoësäure-Benzyläther 483.
— -Borneoläther 626.
— -Cholesterinäther 643.
— -Cymyläther 485.
Benzoësaure Salze. 495.
Benzoglycolsäure 504.
Benzoïn 500.
— desoxydirtes 501.
Benzoketon 502.
Benzol 448.
Benzoldisulfonsäure 458.
Benzolmonosulfonsäure 458.
Benzolschweflige Säure 458.
Benzolsulfid 457.
Benzon 502.
Benzomilchsäure 505.
Benzophenid 496.
Benzophenon 502.
Benzosalicylige Säure 524.
Benzosalicylsäure 522.
Benzosuccinin 381.
Benzoylbromür 496.
Benzoylchlorür 496.
Benzoylfluorür 496.
Benzoylhypersulfid 497.
Benzoyljodür 496.
Benzoylpiperidin 663.
Benzoylsuperoxyd 497.
Benzyläther 483.
Benzylalkohol 483.
Benzylamin 482.
Benzylbromür 484.
Benzylchlorür 469. 483.
Benzylcyanür 484.
Benzylen 507.
Benzylenchlorür 507.
Benzylmercaptan 484.
Benzylsulfhydrat 484.
Benzylsulfid 484.
Berberin 662.
Bergamottöl 619.
Bergnaphta 620.
Berlinerblau 431.
Bernstein 640.
Bersteinbitumen 641.
Bersteincamphor 627.
Bernsteinöl 641.
Bernsteinsäure 341.
Bernsteinsäure-Aether 344.
Bernsteinsäure-Anhydrid 344.
Bernsteinsaure Salze 344.
Betaerythrinsäure 548.
Betaorcin 548.
Beta-Orsellsäure 548.
Betapikroerythrin 548.
Bezoare 546.
Biäthyläthylenäther 286.
Bichlorchinon 454.
Bienenwachs 245. 253.
Bier 148.
Bieressig 208.
Bierwürze 563.
Bilifuscin 696.
Bilifulvin 696.
Biliphäin 696.
Biliprasin 697.
Bilirubin 696.
Biliverdin 696.
Bimethyläthylenäther 286.
Bioxybenzol 452.
Bioxytoluol 470.
Birnöl 215.
Bittermandelöl 498. 629.
— künstliches 459.
Bitterstoffe 96. 645.
Bitumen 641.
Biuret 443,
Blattgrün 611.
Blauholz 606.
Blausäure 411.
Blausäurehaltige officinelle Präparate 413.
Blei, äpfelsaures 352.
— ameisensaures 204.
— essigsaures neutrales 211.
— — zweifach basisches 211.
— ölsaures 270.
Bleiessig 211.
Bleiglättepflaster 390.
Bleimethyle 138.
Bleisaccharat 575.
Bleiteträthyl 170.
Bleitriäthyl 170.
Bleitriäthylchlorür 170.
Bleitriäthyloxyd 170.
Bleitriäthyloxydhydrat 170.
Bleizucker 211.
Blutfaserstoff 702.
Blutfibrin 702.
Blutlaugensalz, gelbes 430.
— rothes 432.
Boletsäure 366.
Boraxweinstein 360.
Bordiäthyl 168.
Borneocamphor 624. 626.
Borneol 624. 626.
Borneoläther 627.
Borneol-Methyläther 624.
Borsäure-Aethyläther 151.
— -Amyläther 182.
Bortriäthyl 168.
Bortrimethyl 137.
Branntwein 143. 147.
Branntweinessig 208.
Brasilin 607.
Brassidinsäure 271.

Digitized by Google

Brassylsäure 271. 349.
Brechweinstein 360.
Brenzkatechin 452.
Brenzölsäure 349.
Brenzterebinsäure 267.
Brenztraubensäure 364.
Brenzweinsäure 347.
— -Anhydrid 348.
Brom, Einwirkung auf organ. Verbindungen 55.
Bromaceton 231.
Bromäthyl 153.
Bromcamphor 624.
Bromcyan 426.
Bromgallussäure 545.
Bromhydrim 392.
Brommethyl 120.
Bromoform 142.
Bromprotocatechusäure 542.
Brot 704.
Brucin 658.
Buchdruckerschwärze 385.
Buchenholztheerkreosot 471.
Butalanin 233. 325.
Butilactinsäure 233.
Butilactylverbindungen 324.
Butter 386.
Butteressigsaure Salze 230
Buttersäure 228.
Buttersäure-Anhydrid 232.
Buttersäuregährung 229.
Buttersäure-Cholesterinäther 643.
— -Menthyläther 628.
— -Triglycerid 379.
Buttersaure Salze 230.
Butterweinsäure-Aether 230.
— — zusammengesetzte 230.
Butyl 177. 178.
Butylalkohol 177.
Butylamyl 186.
Butylbromür 178.
Butylcaproyl 188.
Butylchlorür 178.
Butylcyanür 419.
Butylen 301.
Butylenalkohol 302.
Butylenbromür 302.
Butylenchlorür 302.
Butylenhydrat 178.
Butylenverbindungen 301.
Butylglycol 302.
Butyljodür 178.
Butylmercaptan 178.
Butylverbindungen 177.
Butyral 232.
Butyraldehyd 231.
— -Ammoniak 231.
Butyraldin 231.
Butyramid 233.
Butyron 232.
Butyronitril 419.
Butyrum Cacao 383.
Butyryl 228.
Butyrylchlorür 232.
Butyrylhydrür 231.
Butyrylsäure 228.
Butyrylverbindungen 228.

C.

Cacaobohnen 383.
Cacaobutter 383.
Cacotelin 658.
Caffeïdin 671.
Caffeïn 671.
Calcium, äpfelsaures neutrales 352.
— — saures 352.
— amylschwefelsaures 182.
— bernsteinsaures 344.
— fleischmilchsaures 322.
— glycolsaures 307.
— harnsaures 682.
— hippursaures 503.
— isobuttersaures 234.
— milchsaures 316.
— oxalsaures 334.
— weinsaures, neutrales 359.
Campechenholzfarbstoffe 606.
Camphen 619.
Camphene 616.
Camphilen 618.
Camphin 619.
Camphinsäure 627.
Camphol 626.
Campholen 624.
Campholsäure 624.
Camphor, gewöhnlicher 623.
— künstlicher 617.
— optisch differente Modificationen desselben 625.
Camphorarten 623.
Camphoressig 210.
Camphoröl 619.
Camphorsäure 625.
Camphorsäure-Aethyläther 626.
Camphorsäure-Anhydrid 626.
Camphresinsäure 618.
Camphylalkohol 626.
Cantharidin 599.
Caprinamid 243.
Caprinsäure 242.
Caprinsäure-Aethyläther 243.
Caprinsaure Salze 243.
Caprinyl 242.
Caprinylmethylür 243.
Caprinylsäure 242.
Caprinylverbindungen 242.
Capron 239.
Capronaldehyd 238.
Capronalkohol 187.
Capronitril 419.
Capronsäure 238.
— -Anhydrid 239.
Capronsäureäther, zusammengesetzte 238.
Capronsaure Salze 238.
Capronyl 238.
Capronylsäure 238.
Capronylverbindungen 238.
Caproyl 187.
Caproyläthyläther 188.
Caproylalkohol 187.
Caproylamin 188.
Caproylbromür 188.
Caproylchlorür 188.
Caproyljodür 188.
Caproylmercaptan 188.
Caproyloxydhydrat 187.
Caproylschwefelsäure 188.
Caproylsulfonsäure 188.
Caproylsulfür 188.
Caproylverbindungen 187.
Capryl 190. 241.
Caprylalkohol 190.
Capryläthyläther 190.
Caprylamin 190.
Caprylamyläther 190.
Caprylbromür 190.
Caprylchlorür 190.
Caprylhydrür 190.
Capryljodür 190.
Caprylmethyläther 190.
Caprylon 241.
Capryloxydhydrat 190.
Caprylsäure 241.
Caprylsäureäther, zusammengesetzte 241.
Caprylsäure-Anhydrid 241.
Caprylsaure Salze 241.
Caprylschwefelsäure 190.
Caprylsulfür 190.
Caprylverbindungen 190. 241.
Carajura 608.
Caramel 574.
Carapabutter 384.
Carbamid 436.
Carbaminsäure 443.
Carbaminsäure-Aethyläther 443.

Carbaminsäure-Amyläther 443.
Carbaminsäure-Methyläther 443.
Carbimid 422.
Carbohydrochinonsäure 542.
Carbolsäure 449.
Carbonyl 435.
Carbonylchlorür 436.
Carbonylverbindungen 435.
Carbothialdin 217.
Carmin 612.
Carminlack 613.
Carminroth 612.
Carminsäure 612.
Carnaubawachs 253.
Carthamin 608.
Cascarillaöl 623.
Caseïn 705.
Castorin 644.
Catechugerbsäure 594.
Catechusäure 594.
Cellulose 558.
Cerebrin 679.
Cerebrinsäure 679.
Ceroten 304.
Cerotin 193.
Cerotinsäure-Ceryläther 253.
Ceryl 193.
Cerylalkohol 193.
Ceryloxydhydrat 193.
Cerylverbindungen 193.
Cetaceum 245. 253.
Ceten 304.
Cetin 245.
Cetinsäure 245.
Cetrarsäure 549.
Cetyl 191.
— benzoësaures 192.
— essigsaures 192.
— palmitinsaures 192. 215.
Cetyläther 191.
Cetylalkohol 191.
Cetylbromür 192.
Cetylchlorür 192.
Cetyljodür 192.
Cetylmercaptan 193.
Cetyloxydhydrat 191.
Cetyloxysulfocarbaminsäure 445.
Cetylsäure 245.
Cetylschwefelsäure 192.
Cetylsulfhydrat 193.
Cetylsulfür 193.
Cetylverbindungen 191.
Champagner 147.
Chelidoninsäure 406.
Chelidonsäure 406.
Chenocholsäure 694.
Chenotaurocholsäure 694.
Chicaroth 595. 608.
Chinagerbsäure 595.
Chinasäure 546.
Chinhydron 454.
Chinid 546.
Chinidin 656.
Chinin 654.
— baldriansaures 655.
— salzsaures 655.
— schwefelsaures neutrales 654.
— — saures 655.
Chinoïdin 655.
Chinolin 665.
Chinolinbasen 665.
Chinon 454.
Chinovagerbsäure 595.
Chinovaroth 595.
Chitin 592.
Chlor, Einwirkung auf organ. Verbindungen 55.
Chloracetyl 218.
Chloräthyl 152.
Chloräthyle, gechlorte 172.
Chloral 173. 225.
Chlaranil 454.
Chlorazol 699.
Chlorbenzil 501.
Chlorbenzoësäure 506.
Chlorbenzol 507.
Chlorcamphor 624.
Chlorcyan 426.
— flüssiges 426.
— festes 426.
— gasförmiges 426.
Chlordracylsäure 506.
Chlorige Säure, Einwirkung auf organische Substanzen 62.
Chlorkohlenoxyd 436.
Chlormethyl 120.
— zweifach gechlortes 141.
Chlormethylsulfonsäure 123.
Chlormuconsäure 404.
— -Chlorid 404.
Chlornaphtalinsäure 551.
Chlornaphtalintetrachlorid 551.
Chloroform 140.
Chlorophyll 611.
Chlorophyllwachs 253.
Chloroxynaphtylsäure 551.
Chlorphenol 452.
Chlorpikrin 142.
Chlorpropionsäure 228.
Chlorsalylsäure 506.
Chlortolyl 485.
Cholacrol 693.
Cholalsäure 692.
Cholamidoglycolsäure 690.
Cholepyrrhin 696.
Cholesteriline 643.
Cholesterin 642.
Cholesterindibromid 644.
Cholesterinsäure 644. 693.
Cholesterylchlorür 643.
Cholestrophan 672.
Cholin 697.
Choloïdansäure 693.
Choloïdinsäure 692.
Cholonsäure 690.
Cholsäure 692.
Chondrin 710.
Chromogene 600.
Chrysamminamid 598.
Chrysamminsäure 597.
Chrysanilin 462.
Chrysen 552.
Chrysophansäure 549.
Chrysorhamnin 610.
Cimicinsäure 270.
Cinchonidin 656.
Cinchonin 655.
Cinnameïn 633.
Cinnamid 517.
Cinnamylchlorür 517.
Cinnamylsulfonsäure 517.
Circumpolarisation 53.
Citraconsäure 368.
Citradibrombrenzweinsäure 348. 369.
Citraweinsäure 364.
Citrin 381.
Citronenöl 619.
Citronensäure 364.
Citronensaure Salze 365.
Classification der organischen Verbindungen 73.
Cocaïn 661.
Coccinin 612.
Coccusroth 612.
Cochenillefarbstoff 612.
Cocosnussbutter 384.
Cocosnussölsodaseife 389.
Cocostalg 384.
Cocylverbindungen 190.
Codeïn 651.
Coerulinschwefelsäure 554.
Cognac 148.
Colchicin 660.
Collidin 665.
Collodium 560.
Colophen 618.
Colophonium 633.
Conchinin 656.
Conhydrin 647.
Coniin 646.
— -Platinchlorid 647.
Conservirung der Speisen etc. 70.
Constitution organischer Verbindungen 7.
Convolvulin 589.

Digitized by Google

Convolvulinol 589.
Convolvulinolsäure 589.
Conylen 647.
Copaivabalsam 634.
Copaivaöl 619.
Copaivasäure 634.
Copal 636.
Copalfirniss 636.
Corydalin 664.
Cotarnin 652.
Cremor tartari 358.
Cresol 469.
Cresotinsäure 531.
Cresylalkohol 469.
Cresylchlorür 470.
Crotonitril 419.
Crotonöl 264. 386.
Crotonsäure 264. 386.
Crotonylen 399.
Cryptidin 665.
Cubebenöl 619.
Cudbear 604.
Cumarin 628.
Cumarsäure 537.
Cumidin 536.
Cuminalkohol 485.
Cuminol 512.
Cuminsäure 512.
— -Aldehyd 512.
— -Anhydrid 513.
Cumol 479.
Cuproacetyloxyd 398.
Curcumafarbstoffe 609.
Curcumin 609.
Cyan 410.
Cyanäthin 419.
Cyanallylsulfhydrat 424.
Cyanamid 426.
Cyanammonium 416.
Cyanin 666.
Cyankalium 415.
— -Cyannickel 417.
— -Cyansilber 417.
Cyanmetalle 414.
Cyannatrium 416.
Cyannickel 416.
Cyannickelkalium 417.
Cyanquecksilber 416.
Cyansäure 421.
Cyansaure Salze 421.
Cyansilber 416.
Cyansilberkalium 417.
Cyansulfid 426.
Cyanursäure 426.
— -Aethyläther 427.
— -Methyläther 427.
Cyanverbindungen 410.
Cyanwasserstoff 411.
Cyanwasserstoffsäure 411.
Cyanzink 416.
Cyclamin 589.
Cymol 479.
Cymylalkohol 485.
Cymylamin 486.
Cymylchlorür 486.
Cystin 678.

D.

Damalursäure 270.
Dammaraharz 636.
Dammaran 636.
Dammarsäure 636.
Daphnin 589.
Daturin 661.
Delphinin 660. 664.
Desoxalsäure 338.
Dextrin 566.
Diacetamid 221.
Diacetin 379.
Diacetyloweinsäure-Aethyläther 360.
Diäthoxalsäure 329.
Diäthyl 172.
Diäthylamin 161.
Diäthylanilin 463.
Diäthyldiäthylendiamin 289.
Diäthyldispartoniumoxydhydrat 649.
Diäthylenalkohol 296.
Diäthylendiamin 289.
Diäthylenoxamin 291.
Diäthylenoxyd 286.
Diäthylensulfid 288.
Diäthylentriamin 290.
Diäthylentriammoniumbromür 290.
Diäthylessigsäure 239.
Diäthylglycerin 329.
Diäthylglycin 312.
Diäthylin 381.
Diäthylketon 228.
Diäthylmethylarsin 164.
Diäthylmethylcarbinol 188.
Diäthylpiperidinammonium 663.
Diallyl 261.
Diallylcarbamid 424.
Dialursäure 684.
Diamidobenzoësäure 527.
Diamidobenzol 463.
Diamidomesitylol 479.
Diamidotoluol 474.
Diamidoxylol 477.
Diaminbasen 79.
Diamyl 185.
Diamylanilin 463.
Diamylen 303. 304.
Diamylphosphorige Säure 182.
Diastas 704.
Diazo-Amidobenzol 464.
Diazobenzoë-Amidobenzoësäure 527.
Diazobenzol 464.
Dibenzanilid 497.
Dibenzyl 484.
Dibenzylamin 484.
Dibromaceton 263.
Dibrombernsteinsäure 346.
Dibrombuttersäure 233.
Dibromcamphor 624.
Dibromcinchonin 656.
Dibromcrotonsäure 265.
Dibromessigsäure 225.
Dibromgallussäure 545.
Dibromhydrozimmtsäure 515.
Dibrommesitylol 479.
Dibromnicotin 648.
Dibrompropionsäure 228.
Dibromsuccinylchlorid 367.
Dibromtyrosin 677.
Dibutyl 178.
Dibutylketon 236.
Dibutyrin 379.
Dichloraceton 225.
Dichlorbenzol 449.
Dichlorbuttersäure 233.
Dichlorhydrin 392.
Dichlormethylsulfonsäure 123.
Dichlorphenol 452.
Dichlorxylol 475.
Dicaproyl 188.
Dicaproylamin 188.
Dicarbonyl 331.
Dichlorphtalsäure 540.
Dicyan 410.
Dicymylamin 486.
Diessigsäure-Glyceryläther 379.
Digitalin 589.
Diglyceride 377.
Diglycerylalkohol 395.
Diglycoläthylensäure 296. 309.
Diglycolamidosäure 224. 312.
Diglycolsäure 308.
Diisopropyl 177.
Dijodessigsäure 225.
Dilactylsäure 321.
Dilitursäure 687.
Dimethoxalsäure 329.
Dimethyl 139.
Dimethyläthylarsin 164.
Dimethyläthylbenzol 480.
Dimethylamin 125.
Dimethylbenzol 474.
Dimethylenoxyd 279.
Dimethylensulfid 280.
Dimethylketon 221.

Dimethylparabansäure 685.
Dimethylpropylbenzol 481.
Dimethylpropylcarbinol 188.
Dinatriumäthylenat 287.
Dinitroarbutin 587.
Dinitroäthylsäure 166.
Dinitrobenzoësäure 507.
Dinitrobenzoketon 502.
Dinitrobenzol 459.
Dinitrocellulose 560.
Dinitrohippursäure 504.
Dinitrokresol 474.
Dinitromesitylol 479.
Dinitromethylsäure 137.
Dinitrotoluol 474.
Dinitrotyrosin 677.
Dinitroxylol 476.
Dinte 596.
— rothe 613.
Diolein 380.
Dioxindol 554.
Dioxybehenolsäure 271.
Dioxybehensäure 271.
Dioxymethylen 279.
Dioxynaphtol 552.
Dioxypalmitinsäure 268.
Dipalmitin 379.
Diphenyl 481.
Diphloryl 481.
Dippel's Oel 699.
Dipropylketon 481.
Distearin 380.
Disulfätholsäure 292.
Disulfäthylensäure 292.
Disulfhydrin 394.
Disulfometholsäure 280.
Disulfomethylensäure 280.
Disulfopropiolsäure 300.
Ditoluyl 481.
Ditolyl 485.
Divalerin 379.
Dixylyl 481.
Döbereiner's Glühlampe 144.
Döglingsäure 270.
Doppelessig 208.
Drachenblut 608. 637.
Draconin 608.
Dracylsäure 528.
Dualistisches System 9.
Dulcin 402.
Dulcit 402.
Dulcose 402.
Dysacryl 263.
Dyslysin 693.

E.

Ecgonin 661.
Eieralbumin 702.
Eieröl 387.
Eisenoxyd, äpfelsaures 352.
— bernsteinsaures, basisches 344.
— essigsaures 211.
Eisenoxydul, milchsaures 316.
Eisessig 206.
Eiweissartige Körper 697.
Eläoptene 614.
Eläosacchara 615.
Elaïdin 380.
Elaïdinsäure 269.
Elaïdinsäuredibromid 269.
Elaldehyd 216.
Elaylgas 281.
Elementaranalyse 715.
— qualitative 715.
— quantitative 718.
— Berechnung 724.
Elemiharz 636.
Ellagsäure 546.
Emetin 664.
Emplastrum, lithargyri simplex 390.
Emulsin 499. 707.
Emulsionen 382.
Epibromhydrin 393.
Epichlorhydrin 393.
Erdmandelöl 385.
Erdpech 641.
Erucasäure 270.
Erucasäuredibromid 271.
Erythrinsäure 548.
Erythrit 399.
— oxalsaurer 400.
Erythritäther, salpetersaurer 400.
Erythritsäure 400.
Erythritschwefelsäure 400.
Erythroglucin 399.
Erythromannit 399.
Esdragonöl 621.
Eserin 662.
Esprits 615.
Essence de Mirbane 459.
Essig 208.
Essigäther 213.
Essigbildner 207. 209.
Essigfermente 207.
Essiggut 209.
Essigsäure 206.
— -Anhydrid 218.
— -Aethylenäther 283.
— — einfach- 284.
— -Amylenäther 303.
— -Benzyläther 483.
— -Borneoläther 624.
— -Butylenäther 302.
— -Caproyläther 188.
— -Capryläther 190.
— -Cholesterinäther 643.
Essigsäure-Diglycerid 379.
— -Heptyläther 189.
— -Menthyläther 628.
— -Methylenäther 279.
— -Monoglycerid 379.
— -Orcinäther 472.
— -Propylenäther 299.
— -Tolyläther 485.
— -Triäthylenäther 295.
— -Triglycerid 378.
Essigsäureäther, zusammengesetzte 212.
Essigsaure Salze 210.
Essigsprit 208.
Eucalyn 577.
Eugensäure 622.
Eugetinsäure 544. 622.
Euxanthin 609.
Euxanthinsäure 609.
Euxanthon 609.
Everninsäure 549.
Evernsäure 548.
Extractum ferri pomatum 352.

F.

Fäulniss 67.
Fäulnisswidrige Mittel 70.
Färberröthe 605.
Farben, adjective 601.
— Lack- 601.
— substantive 601.
Farbstoffe 96. 600.
Farinzucker 576.
Farrnkrautwurzelöl 385.
Federharz 639.
Fenchelöl 619. 621.
Fermente 68.
Fermentole 615.
Fernambukholz 607.
Ferridcyaneisen 433.
Ferridcyankalium 432.
Ferridcyanmetalle 432.
Ferridcyanwasserstoffsäure 433.
Ferrocyan 429.
Ferrocyaneisen 431.
Ferrocyankalium 430.
Ferrocyankupfer 431.
Ferrocyannikel 431.
Ferrocyanverbindungen 429.
Ferrocyanwasserstoffsäure 432.
Ferrocyanzink 431.
Ferrum aceticum liquidum 211.
Ferulasäure 544.
Fette 95. 382.
— thierische 386.
— vegetabilische 383.

d by Google

Fette Oele 384.
Fibrin 702.
Fibrinogen 702.
Fibrinoplastische Substanz 702.
Fibroin 711.
Fichtelit 642.
Filixgerbsäure 595.
Filixroth 595.
Fischthran 387.
Flechtenfarbstoffe 603.
Flechtensäure 366.
Flechtensäuren 547.
Fleischmilchsäure 321.
Flores Benzoës 495.
Flüchtige Oele 96.
Fluormethyl 121.
Fluss, schwarzer 359.
— weisser 359.
Formamid 205.
Formeln, empirische 6.
— rationelle 6.
— typische 24.
Formoäthylnitril 420.
Formocapronitril 420.
Formonitrile 420.
Formonyl 140.
Formopropionitril 420.
Formyl 201.
Formylhydrür 205.
Formylsäure 202.
Formylverbindungen 201.
Fruchtzucker 574.
Fuchsin 461.
Fucusol 405. 630.
Fulminursäure 428.
Fumaramid 366.
Fumarsäure 366.
Fumarsäure-Anhydrid 367.
Fumarylchlorid 367.
Furfuramid 405.
Furfurin 405.
Furfurol 404. 630.

G.

Gährung 67. 68.
— geistige 145.
— schleimige 571.
Gährungsmilchsäure 314.
Gährungswidrige Mittel 70.
Gänsefett 386.
Gaidinsäure 268.
Galambutter 384.
Galbanumöl 619.
Galipot 633.
Gallactinsäure 578.
Galläpfelgerbsäure 593.
Galle (krystallisirte) 692.
Gallenfarbstoffe 696.
Gallenfett 642.
Gallenreaction Pettenkofer's 689.
Gallensäuren 689.
Gallisiren des Weins 574.
Gallussäure 545.
Galvanischer Strom, Einwirkung auf organische Verbindungen 66.
Garancine 606.
Gaultheriaöl 521. 622.
Gaultherilen 521. 622.
Geigenharz 633.
Geïnsäure 714.
Geistige Gährung 145.
Geistige Getränke 147.
Gentianin 610.
Gerbsäuren 592.
Gerbstoffe 96. 592.
Gerstenzucker 574.
Gewürzessig 210.
Gewürznelkenöl 619.
Glaserkitt 385.
Gliadin 704.
Globulin 702.
Glucinsäure 569.
Glucose 568.
Glucoside 96. 582.
Glutaminsäure 704.
Glutin 709.
Glyceride 376.
Glycerin 373.
Glycerindisulfhydrat 394.
Glycerindisulfonsäure 395.
Glycerinmercaptan 393.
Glycerin-Monosulfhydrat 394.
Glycerin-Monosulfonsäure 394.
Glycerin-Phosphorsäure 381.
Glycerinsäure 396.
Glycerin-Schwefelsäure 381.
Glycerinsulfonsäuren 394.
Glycerin-Trisulfhydrat 393.
Glycerintrisulfonsäure 395.
Glycerylalkohol 373.
Glycerylbromür 391.
Glycerylchlorür 391.
Glyceryloxychlorid 392.
Glyceryloxychlorür 391.
Glycerylverbindungen 373.
Glycidäther, bromwasserstoffsaurer 393.
— salzsaurer 393.
Glycin 224. 301.
Glycocoll 301.
Glycocyamidin 667.
Glycocyamin 666.
Glycogen 564.
Glycol 284.
— einfach essigsaures 284.
Glycol, zweifach essigsaures 283.
Glycolamid 312.
Glycoläther, salzsaurer 285.
Glycolchloracetin 285.
Glycolchlorhydrin 285.
Glycole 276.
Glycolid 308.
Glycolsäure 306.
— -Anhydrid 308.
Glycolsaure Salze 307.
Glycolschweflige Säure 313.
Glycolsulfonsäure 313.
Glycoluril 676.
Glycolursäure 676.
Glycolyl 306.
Glycolylverbindungen 306.
Glycosin 337.
Glycyrrhizin 589.
Glykocholsäure 689.
Glyoxal 336.
Glyoxalin 337.
Glyoxalsäure 336.
Goldcyanid 416.
— -Cyankalium 418.
Goldcyanür 416.
Goldcyanür-Cyankalium 418.
Goldmercaptid 158.
Goulard'sches Wasser 211.
Granatwurzelgerbsäure 595.
Grubengas 140.
— dreifach nitrirtes 142.
Grüne Schmierseife 389.
Grünspan 212.
Guajacen 637.
Guajacol 453.
Guajacylsäure 637.
Guajakharz 636.
Guajaksäure 637.
Guajakseife 389.
Guanidin 674.
Guanin 673.
Guanin-Platinchlorid 674.
Guano 674.
Guarana 671.
Guaranin 671.
Gummi 565.
— arabicum 565.
— elasticum 639.
— Guttae 610.
— -Resina Ammoniacum 638.
— — Euphorbium 638.
— — Galbanum 638.
— — Guttae 638.
— — Myrrhae 638.
Gummiharze 631. 638.
Gummilack 635.
Gummiresinae 638.
Gutta-Percha 640.

Digitized by Google

H.

Hämateïn 606.
Hämateïn-Ammoniak 607.
Hämatin 708.
Hämatoglobulin 707.
Hämatoïdin 708.
Hämatokrystallin 707.
Hämatoxylin 606.
Hämin 708.
Häminkrystalle 708.
Hämoglobin 707.
Haloïdäther 85.
Haloïdradicale 409.
Hammelstalg 386.
Hanföl 385.
Harmalaroth 659.
Harmalin 659.
Harmin 659.
Harnige Säure 669.
Harnsäure 680.
Harnsaure Salze 681.
Harnstoff 436.
— -Chlornatrium 437.
— oxalsaurer 437.
— phosphorsaurer 437.
— -Quecksilberoxyd 437.
— -Silberoxyd 437.
Harnstoffe, zusammengesetzte 440.
Harnzucker 568.
Hartharze 631. 634.
Hartit 642.
Harze 96. 630.
— fossile 640.
Harzfirnisse 632.
Harzseifen 631.
Haselnussöl 385.
Hausseife 389.
Hefe 570.
Helicin 584.
Helicoïdin 584.
Helleboreïn 589.
Helleborin 589.
Hemipinsäure 653.
Heptyl 188.
Heptylalkohol 188.
Heptylamin 189.
Heptylchlorür 189.
Heptylen 304.
Heptylenchlorür 304.
Heptylhydrür 189.
Heptyljodür 189.
Heptylschwefelsäure 189.
Heptylverbindungen 188.
Heterologie 49.
Hexachlortoluol 469.
Hexacrolsäure 263.
Hexäthylenalkohol 296.
Hexamethyläthylendiammoniumjodür 290.
Hexamethylenamin 279.
Hexyl 187.
Hexylalkohol 187.
β- — 188.
Hexylen 304.
Hexylhydrür 349.
Hippuramid 503.
Hippursäure 502.
Hippursäure-Aethyläther 503.
Hippursaure Salze 503.
Hofmann's Violet 462.
Holz 559.
Holzalkohol 116.
Holzessig 208.
Holzgeist 116.
Homobrenzcatechin 470.
Homocuminsäure 513.
Homologe Reihen 49.
— deren Siedepunktsregelmässigkeiten 50.
Homologie 49.
Homotoluylsäure 511.
Homoxyphensäure 470.
Homoxyphensäure-Monomethyläther 470.
Honigsteinsäure 517.
Hornstoff 711.
Hopfenöl 619.
Humin 714.
Huminsäure 714.
Humusbildung 713.
Humussubstanzen 713.
Hyänasäure 248.
Hydantoïn 676.
Hydantoinsäure 676.
Hydracrylsäure 262.
Hydrargyramyl 185.
Hydrargyramylchlorür 185.
Hydrargyräthyle 167.
Hydrargyrallyl 277.
Hydrargyrodimethyl 137.
Hydrargyromethyl 137.
Hydrargyrum cyanatum 416.
Hydrazobenzoësäure 506.
Hydrazobenzol 464.
Hydrindinsäure 454.
Hydrobenzamid 501.
Hydrobenzoïn 501.
Hydroberberin 662.
Hydrochinon 454.
— grünes 454.
Hydrochrysamid 598.
Hydrocumarsäure 535.
Hydrocyanaldin 217.
Hydrocyanharmalin 659.
Hydrokaffeesäure 543.
Hydroparacumarsäure 535.
Hydrophtalsäure 538.
Hydropiperinsäure 663.
Hydroterephtalsäure 539.
Hydrozimmtsäure.
Hydrüre 87.
Hydurilsäure 687.
Hygrin 661.
Hyocholsäure 694.
Hyoglykocholsäure 693.
Hyoscyamin 664.
Hyotaurocholsäure 694.
Hypogäasäure 268.
Hypogallussäure 543.
Hypoxanthin 675.

I.

Idrialin 642.
Idrialit 642.
Imidbasen 79.
Imperatorin 599.
Incrustirende Materien 658.
Indican 556.
Indigblau 553. 610.
Indigbraun 610.
Indigcarmin 554.
Indigglucin 556.
Indigküpen 553. 610.
Indigleim 610.
Indigo 553. 610.
Indigotin 553.
Indigroth 610.
Indigosäure 525.
Indigoschwefelsäure 554.
Indigosulfonsäuren 554.
Indigweiss 553.
Indol 555.
Inosinsäure 688.
Inosit 579.
Insectenwachs, chinesisches 253.
Insolinsäure 541.
Invertzucker 574.
Inulin 563.
Ipomsäure 349.
Isäthionamid 378.
Isäthionsäure 293.
Isatid 556.
Isatin 554.
Isatinsäure 554.
Isatropasäure 517.
Isäthionsäure 293.
— -Anhydrid 294.
Isoamylalkohol 186.
Isoamylamin 187.
Isoamylbromür 239.
Isoamylcyanür 239.
Isobutilactinsäure 329.
Isobuttersäure 233.
Isobutylalkohol 178.
Isocapronsäure 239.
Isocaproylalkohol 188.

Digitized by Google

Isocaproyljodür 188.
Isocyanursäure 428.
Isodibrombernsteinsäure 367.
Isodiglycoläthylensäure 578.
Isodioxystearinsäure 269.
Isohexyljodür 401.
Isoleucinsäure 329.
Isomerie 7.
Isopropylalkohol 175.
Isopropylbromür 177.
Isopropylchlorür 177.
Isopropylessigsäure 237.
Isopropyljodür 177. 260.
Isopropylschwefelsäure 177.
Isovaleriansäure 237.
Isovalerolactinsäure 329.
Isomonoxyxylol 476.
Isophenylcyanür 481.
Isophtalsäure 540.
Isuvitinsäure 541.
Itaconsäure 369.
Itadibrombrenzweinsäure 348. 369.
Itaweinsäure 364.

J.

Jalappenharz 637.
Jalappenseife 389.
Jalappin 589.
Jalappinol 589.
Japancamphor 623.
Jervin 660.
Jod, Einwirkung auf organische Verbindungen 55.
Jodäthyl 153.
Jodchinin, schwefelsaures 655.
Jodcyan 426.
Jodhippursäure 504.
Jodhydrine 392.
Jodmethyl 121.
Jodoform 142.
Jodpropionsäure 228.
Jodvinyl 258.
Jodwasserstoff, Einwirkung auf organ. Verbindungen 62.
Judenpech 641.

K.

Käse 710.
Käsestoff 705.
Kaffee 673.
Kaffeegerbsäure 595.
Kaffeesäure 543.
Kajeputöl 623.
Kakodyl 133.
Kakodylchlorid 134.
Kakodylchlorür 134.
Kakodyloxyd 134.
Kakodylsäure 134.
Kakodylsulfid 134.
Kakodylsulfür 134.
Kali aceticum liquidum 211.
— bitartaricum 358.
— tartaricum 358.
Kali-Ammoniak, weinsaures 359.
Kali-Natron, weinsaures 359.
Kalium, cetylschwefelsaures 192.
— chrysamminsaures 597.
— cyanatum 415.
— cyansaures 422.
— essigsaures 210.
— fulminursaures 428.
— harnsaures 682.
— myronsaures 591.
— nitrocholsaures 693.
— oxalsaures neutrales 334.
— — saures 334.
— — übersaures 334.
— pikrinsaures 460.
— uroxansaures 681.
— violursaures 687.
— weinsaures neutrales 358.
— — saures 358.
Kaliumäthyl 166.
Kaliumäthylat 157.
Kaliumäthyläthylenat 287.
Kaliumallylat 259.
Kaliumgoldcyanür 417. 418.
Kaliummercaptid 158.
Kalmusöl 623.
Kamillenöl 623.
Kammfett 386.
Kandiszucker 576.
Kapnomor 471.
Kartoffelbranntwein 147.
Kartoffelfuselöl 179.
Kautschuk 639.
— vulkanisirter 639.
Kautschuköl 639.
Keratin 711.
Kermes 613.
Ketone 88.
Kiesel-Essigsäure-Anhydrid 219.
Kieselsäure-Aethyläther 152.
Kieselsäure-Amyläther 182.
Kinogerbsäure 595.
Kirschlorbeeröl 500.
Kirschwasser 148.
Klauenfett 387.
Kleber 704.
Kleesäure 331.
Kleesalz 334.
Kleister 561.
Knallquecksilber 428.
Knallsäure 427.
Knallsilber 427.
Knoblauchöl 260. 629.
Knochenleim 709.
Knorpelleim 710.
Körnerlack 635.
Kohlehydrate 95. 557.
Kohlenoxyd 435.
Kohlenoxydhämoglobin 707.
Kohlenoxysulfid 444.
Kohlensäure-Aethyläther 152.
— -Amyläther 182.
Kokkelskörneröl 384.
Komensäure 407.
Korksäure 349.
Kornbranntwein 147.
Krantzit 642.
Krappfarbstoffe 605.
Krappfuselölcamphor 627.
Krapplack 605.
Krausemünzöl 623.
Kreatin 667.
Kreatinin 667.
Kreatinin-Chlorzink 668.
Kretinin-Platinchlorid 668.
Kreosol 470.
Kreosolsulfonsäure 473.
Kreosot 451. 471.
Kresolsulfonsäure 473.
Krokonsäure 408.
Krümelzucker 568.
Krummföhrenöl 619.
Kümmelöl 619. 623.
Kürbiskernöl 386.
Kuhbutter 386.
Kumis 149. 579.
Kupfer, arsenig-essigsaures 212.
— benzoësaures 495.
— essigsaures basisches 212.
— — neutrales 211.
— fleischmilchsaures 322.
— milchsaures 317.
Kupfercyanid 416.
Kupfercyanür 416.
Kynurensäure 688.

L.

Lacke 144.
Lack-Dye 613.
Lackfarben 601.
Lackfirnisse, fette 632
Lack-Lack 613.
Lackmusfarbstoff 604.

Lackmustinctur 605.
Lactäthylamid 321.
Lactamethan 321.
Lactamid 320.
Lactid 319.
Lactocaramel 578.
Lactose 578.
Lactyl 313.
Lactylchlorür 319.
Lactylschweflige Säure 321.
Lactylverbindungen 313.
Larixin 600.
Laserol 598.
Laserpitin 598.
Laurineencamphor 623.
Laurinsäure 243.
Laurol 481.
Laurostearinsäure 243.
Laurylsäure 243.
Laurylverbindungen 190.
Lavendelöl 623.
Leberthran 387.
Lecithin 382. 697.
Lederfabrikation 596.
Legumin 706.
Leimzucker 309.
Leinöl 385.
Leinölfirnisse 385.
Lepargylsäure 349.
Lepidin 665.
Leucanilin 462.
Leucin 327.
Leucinimid 328.
Leucinsäure 326.
Leucinsäurenitril 328.
Leucylverbindungen 326.
Leucolin 665.
Leucotursäure 685.
Leukonsäure 408.
Leucyl 326.
Lichenin 564.
Linimentum ammoniacatum 390.
— saponato-camphoratum 389.
— volatile 390.
Linkscamphorsäure 625.
Linksweinsäure 362.
Lipinsäure 348.
Liqueure 148. 615.
Liquor ammonii acetici 211.
— anodynus vegetabilis 213.
— cornu cervi succinatus 344.
— terr. foliat. Tartari 210.
Lithofellinsäure 694.
Lorbeeröl 388.
Lumpenzucker 576.
Luteolin 609.
Lutidin 665.
Lycin 661.

M.

Macisöl 623.
Maclurin 588.
Madiaöl 386.
Magnesiumäthyl 167.
Magnesiummethyl 137.
Mahwabutter 384.
Maischprocess 562.
Majoranöl 623.
Makintosh 640.
Malamid 354.
Malaminsäure 355.
Maleïnsäure 367.
Maleïnsäure-Anhydrid 367.
Malonsäure 339.
Malonyl 339.
Malonylharnstoff 686.
Malonylverbindungen 339.
Malzteig 563.
Mandelöl 385.
Mandelsäure 532.
Mangostin 610.
Manna 401.
Mannit 400.
Mannitschwefelsäure 401.
Mannitan 400.
Mannitose 401.
Mannitsäure 401.
Margarinsäure 247.
Maulbeersteine 334.
Mauve 462.
Mauveïn 462.
Meconin 653.
Medicinische Seife 270. 389.
Meerzwiebelessig 210.
Mehl 704.
Meisterwurzelöl 619.
Mekonsäure 406.
Melangallussäure 593.
Melampyrin 402.
Melasse 576.
Melen 304.
Melezitose 577.
Melilotsäure 535.
Melis 576.
Melissinsäure 247.
Melissylalkohol 194.
Melissylsäure 247.
Melitose 577.
Mellan 429.
Mellanverbindungen 429.
Melyloxydhydrat 194.
Menschenfett 386.
Menthen 628.
Menthencamphor 627.
Menthylalkohol 627.
Menthylchlorür 628.
Mercaptane 87.
Mercaptide 87.
Mercurodimethyl 137.
Mercuromethyl 137.
Mesaconsäure 368.
Mesadibrombrenzweinsäure 348. 369.
Mesidin 479.
Mesidinsäure 541.
Mesitylen 478.
Mesitylendiamin 479.
Mesitylensäure 510.
Mesitylol 478.
Mesityloldisulfonsäure 479.
Mesityloxyd 223.
Mesoxalsäure 683.
Mesoxalylharnstoff 683.
Metacamphresinsäure 618.
Metajodphenol 455.
Metalbumin 702.
Metaldehyd 216.
Metallradicale 429.
Metamerie 10.
Metamylen 303.
Metapectin 581.
Metaweinsäure 356.
Methenyl 140.
Methionsäure 280.
Methyl 116.
— ameisensaures 204.
— benzoësaures 496.
— buttersaures 230.
— caprylsaures 241.
— cyansaures 422.
— essigsaures 213.
— freies 139.
— ölsaures 270.
Methyläther 121.
Methyläthyläthylenäther 287.
Methyläthylanilin 463.
Methyläthylbenzol 479.
Methyläthylconiumoxydhydrat 647.
Methylalkohol 116.
Methylamin 124.
Methylaminsalze 124.
Methylanilin 462.
Methylbenzol 468.
Methylbisulfid 123.
Methylbromür 120.
Methylcamphorsäure 626.
Methylcaprinon 243.
Methylcaproyl 188.
Methylchlorür 120.
Methylconiin 647.
Methylcrotonsäure 266.
Methyldithionsäure 123. 166.
Methylen 278.
— essigsaures 279.
Methylendisulfonsäure 280.
Methylenitan 279.
Methylenjodür 278.

Digitized by Google

Methylenschweflige Säure 280.
Methylensulfür 279.
Methylenverbindungen 279.
Methylfluorür 121.
Methylglycin 310.
Methylglycocoll 310.
Methylguanidin 674.
Methylhydantoïn 668.
Methylhydrür 140.
Methyljodür 120.
Methylmercaptan 122.
Methylmercaptid 122.
Methylmilchsäure 318.
Methylnatrium 136.
Methylodithionsäure 137.
Methyloenanthon 240. 241.
Methyloxalsäure 335.
Methyloxyd 121.
Methyloxybenzoësäure 526.
Methyloxybenzoësäureäther 526.
Methyloxydhydrat 116.
Methylparabansäure 685.
Methylparaoxybenzoësäure 528.
Methylparaoxybenzoësäure-Aldehyd 530.
Methylphenylamin 462.
Methylpropylbenzol 480.
Methylsalicylige Säure 523.
Methylsalicylsäure 522.
Methylsalicylsäure-Methyläther 522.
Methylschwefelsäure 118.
Methylsulfonsäure 123.
Methylsulfhydrat 122.
Methylsulfür 122.
Methyltheobromin 671.
Methyltrisulfid 123.
Methyluramin 674.
Methylurethan 443.
Methylverbindungen 116.
Methylzink 136.
Milchsäure 314.
— Aether derselben 317.
— -Anhydrid 319.
— -Diäthyläther 317.
— -Monoäthyläther 318.
Milchsaure Salze 315.
Milchzucker 577.
Mineraltheer 641.
Mohnöl 385.
Moleküle, ungesättigte 39.
Molken 579.
Monacetin 379.
Monäthyläthylenäther 287.
Monäthylglycerin 381.
Monäthylin 381.
Monaminbasen 78.
Monamine 78.
Monessigsäure-Glyceryläther 379.
Monobromalphatoluylsäure 532.
Monobrombernsteinsäure 346.
Monobrombuttersäure 233.
Monobromcrotonsäure 265.
Monobromerucasäure 271.
Monobromessigsäure 225.
Monobromhippursäure 504.
Monobromhypogäasäure
Monobrommaleïnsäure 368.
Monobrommesitylol 479.
Monobromölsäure 269.
Monobrompropionsäure 228.
Mobromvaleriansäure 237.
Monobromzimmtsäure 519.
Monobutyrin 379.
Monochloraceton 225.
Monochlorbenzol 449.
Monochloressigsäure 224.
Monochlorhydrin 391.
Monochlortoluol 469.
Monochlorxylol 475.
Monojodessigsäure 225.
Monoglyceride 377.
Monojodphenole 455.
Monoleïn 380.
Mononatriumäthylenat 287.
Mononitrokresol 474.
Mononitronaphtalin 551.
Monopalmitin 379.
Monostearin 380.
Monosulfoglycolsäure 313.
Monosulfomilchsäure 321.
Monosulfotoluol 473.
Monothiobenzol 457.
Monothioxylol 476.
Monovalerin 379.
Monoxyäthylbenzol 476.
Monoxybenzol 450.
Monoxynaphtol 552.
Monoxytoluol 469.
Monoxyxylol 475.
Moosstärke 564.
Morindin 610.
Morphin 650.
— essigsaures 651.
— salzsaures 651.
— schwefelsaures 651.
Morphin-Platinchlorid 651.
Moschus künstlicher 641.
Moscovade 575.
Mucedin 704.
Mucin 712.
Muconsäure 404.
Mundleim 710.
Murexid 686.
Muskatbutter 384.
Mycoderma aceti 207.
Mycose 577.
Myosin 703.
Myricyl 194.
Myricylalkohol 194.
Myricyloxydhydrat 194.
Myricylverbindungen 194.
Myristinsäure 244.
Myristylsäure 244.
Myronsäure 591.
Myrosin 424.
Myroxocarpin 634.
Myrylverbindungen 190.

N.

Naphtalindisulfonsäure 552.
Naphtalin 550.
Naphtalinfarbstoffe 551.
Naphtalinmonosulfonsäure 552.
Naphtenalkohol 552.
Naphtoxalsäure 552.
Naphtylamin 551.
Naphtylphenol 552.
Narceïn 653.
Narcotin 652.
Natriumäthyl 166.
Natriumäthylat 157.
Natrium, essigsaures 210.
— glycocholsaures 690.
— harnsaures 682.
— ölsaures 270.
— thiocyansaures 423.
Natriumallylat 259.
Natriumborneol 624.
Natriumcamphor 624.
Natriumcholesterylat 643.
Natriummethyl 136.
Natrium-Oxybenzoësäureäther 526.
— -Salicylsäure-Methyläther 521.
Natriumthymolat 480.
Natrum aceticum 210.
Nelkenöl 622.
Nelkensäure 622.
Neurin 697.
Nicotin 648.
Nicotinbromid 648.
Nicotin-Platinchlorid 648.
Nitracrol 693.
Nitramylon 563.
Nitrilbasen 79.
Nitrile 91.
Nitrobarbitursäure 687.
Nitrobenzoësäure 506.
Nitrobenzol 458.
Nitrobittermandelöl 507.
Nitrococcussäure 612.
Nitrocholsäure 693.

Digitized by Google

Nitrocumarin 629.
Nitrodracylsäure 506.
Nitroerythrit 400.
Nitroglycerin 378.
Nitroharmalin 659.
Nitrohippursäure 504.
Nitromannit 401.
Nitromesitylensäure 511.
Nitromesitylol 479.
Nitrooxindol 555.
Nitrophtalsäure 540.
Nitropropionsäure 228.
Nitroprussidnatrium 434.
Nitroprussidwasserstoffsäure 435.
Nitrosalicylsäure 525.
Nitrosomalonsäure 687.
Nitroterephtalsäure 540.
Nitrotoluol 473.
Nitrotoluylsäure 508.
Nitrotyrosin 677.
Nitrovaleriansäure 237.
Nitroweinsäure 361.
Nitroxylol 476.
Nitroxylpiperidin 663.
Nitrozimmtsäure 515.
Nomenclatur organischer Verbindungen 73.
Nonylen 304.
Nonylverbindungen 190.
Nussöl 386.

O.

Oberhefe 570.
Obstessig 208.
Obstwein 148.
Ochsengalle, gereinigte 692.
Octyl 190.
Octylalkohol 190.
Octylen 304.
Oel der holländischen Chemiker 282.
Oelbildendes Gas 281.
Oele, ätherische 613.
— fette, nicht trocknende 384.
— — trocknende 385.
Oelsäure 268.
— -Dibromid 269.
— -Triglycerid 380.
Oelsaure Salze 270.
Oelsüss 373.
Oelzucker 615.
Oenanthaceton 240.
Oenanthaldehyd 240.
Oenanthol 240.
Oenanthon 240.
Oenanthyl 239.
Oenanthylalkohol 188.
Oenanthylsäure 239.
— -Aethyläther 240.
Oenanthylsaure Salze 239.
Oenanthylverbindungen 239.
Oleïnsäure 268.
Oleum absinthii 623.
— amygdalarum dulcium 385.
— anisi 621.
— anthemidis nobilis 621.
— artemis. dracunculi 621.
— asari 623.
— bergamottae 619.
— cacao 383.
— cajeputi 623.
— calami 623.
— camphorae 619.
— camphoratum 625.
— cannabis 385.
— carvi 622.
— caryophyllorum 622.
— cascarillae 623.
— chamomillae 623.
— cinnamom. aeth. 621.
— copaivae 619.
— cort. aurantiorum 619.
— — citri 619.
— crotonis 386.
— cumini cymini 621.
— cynae 623.
— föniculi 621.
— flor. aurantii 623.
— galbani 619.
— gaultheriae 622.
— jecoris aselli 387.
— juniperi 619.
— lauri 384.
— lavendulae 623.
— lini 385.
— majoranae 623.
— macidis 623.
— menthae crispae 623.
— — pip. 622.
— nucum juglandium 386.
— nucistae 384.
— olivarum 384.
— ovorum 387.
— papaveris 385.
— petrae 620.
— ricini 386.
— rosarum 620.
— rosmarini 623.
— rutae 622.
— sabinae 623.
— salviae 623.
— sassafras 623.
— sinapis aeth. 424.
— spiraeae 622.
— templinum 619.
— terebinthinae 616.
— thymi vulgaris 622.
Oleum valerianae 623.
Olibanum 636.
Olinsäure 271.
Olivenöl 384.
Opiansäure 652.
Opodeldoc 385.
Opoponax 639.
Optisches Verhalten organischer Verbindungen 53.
Orceïn 473.
Orcin 472.
Orlean 610.
Oroselin 598.
Oroselon 598.
Orseille 604.
Orseillecarmin 604.
Orseilleextract 604.
Orsellinsäure 472. 547.
Orsellsäure 547.
Orthojodphenol 455.
Oxäthyltrimethylammoniumoxydhydrat 291. 697.
Oxalan 686.
Oxalantin 685.
Oxalsäure 331.
— -Aethyläther 335.
— -Aldehyd 336.
— -Amyläther 335.
— -Halbaldehyd 336.
— -Methyläther 335.
Oxalsaure Salze 333.
Oxaluramid 686.
Oxalursäure 685.
Oxalyl 331.
Oxalylharnstoff 684.
Oxalylverbindungen 331.
Oxamid 337.
Oxaminsäure 337.
Oxanilid 463.
Oxyäthylenbasen 291.
Oxyalphatoluylsäure 532.
Oxyatolylsäure 549.
Oxybenzamid 526.
Oxybenzaminsäure 527.
Oxybenzoësäure 526.
— -Aethyläther 526.
Oxybuttersäure 233.
Oxycamphor 624.
Oxycinchonin 656.
Oxycuminamid 536.
Oxycuminsäure 536.
Oxydracylaminsäure 530.
Oxyerucasäure 271.
Oxyguanin 673.
Oxyhämoglobin 707.
Oxyhypogäasäure 268.
Oxymalonsäure 569.
Oxymorphin 653.
Oxyölsäure 269.
Oxyphensäure 452.
— -Monomethyläther 453.

Digitized by Google

Oxypikrinsäure 609.
Oxysalicylsäure 543.
Oxyterephtalsäure 544.
Oxythiolactylsäure 321.
Oxyvaleriansäure 326.
Ozokerit 642.

P.

Palmitin 379.
Palmitinsäure 244.
— -Aldehyd 245.
— -Cetyläther 245.
— -Myricyläther 245.
— -Triglycerid 379.
Palmitolsäure 268.
Palmitylsäure 244.
Palmöl 245. 384.
Palmölseife 389.
Palmwachs 253.
Papaverin 653.
Papier 559.
Parabansäure 684.
Paracamphorsäure 626.
Paracumarsäure 538.
Paracyan 411.
Paraglobulin 702.
Paraguay-Thee 673.
Parajodphenol 455.
Paralbumin 702.
Paraldehyd 216.
Paramylen 303.
Paramylon 564.
Paranitrobenzoësäure 507.
Paraoxybenzamid 530.
Paraoxybenzoësäure 528.
Parapectin 581.
Parasyntonin 704.
Paraweinsäure 361.
Parfüme 615.
Parvolin 665.
Pear-oil 215.
Pech, burgundisches 633.
Pectinsäure 581.
Pectinstoffe 581.
Pectolactinsäure 578.
Pectose 581.
Pectosinsäure 581.
Pelargonsäure 242.
Pelargonyl 241.
Pelargonylsäure 242.
Pelargonylverbindungen 241.
Pelargylverbindungen 190.
Pentachloraceton 225.
Pentachlorbenzol 449.
Pentachlorphenol 452.
Pentäthylenalkohol 295.
Perchloraceton 225.
Perchlorbenzol 449.
Persio 604.
Perubalsam 633.
Petersilienöl 619.
Petroleum 620.
Peucedanin 599.
Pfeffermünzöl 622.
Pfefferöl 619.
Pfirsichblätteröl 500.
Pflanzenalbumin 702.
Pflanzencaseïn 706.
Pflanzenfette 383.
— feste 383.
— flüssige 384.
Pflanzenfibrin 704.
Pflanzenleim 704.
Pflanzenschleim 567.
Pflanzenzellstoff 558.
Pflaster 387.
Phaseomannit 579.
Phenol 450.
Phenoldisulfonsäure 458.
Phenolkalium 452.
Phenolmonosulfonsäure 458.
Phenyl 449.
— benzoësaures 496.
Phenylalkohol 449.
Phenylamin 460.
Phenylbenzamid 497.
Phenylchlormilchsäure 515.
Phenylcyanür 481.
Phenyldibenzamid 497.
Phenyldibrompropionsäure 515.
Phenylendiamin 463.
Phenylglycolsäure 532.
Phenylhydrür 448.
Phenylmercaptan 457.
Phenylmethyläther 452.
Phenylmilchsäure 515. 534.
Phenyloxacrylsäure 537.
Phenylpropiolsäure 515.
Phillygenin 588.
Phillyrin 588.
Phlobaphene 592.
Phloroglucide 596.
Phlorolsulfonsäure 476.
Phloron 477.
Phloretin 587.
Phloretinsäure 533.
Phloridzeïn 587.
Phloridzin 587.
Phloroglucin 456.
Phlorol 476.
Phönizinschwefelsäure 554.
Phoron 223.
Phosgengas 436.
Phosphäthylium-Goldchlorid 163.
Phosphäthyliumjodür 163.
Phosphäthylium-Platinchlorid 163.
Phosphamyltriäthyliumjodür 185.
Phosphamyltrimethyliumjodür 185.
Phosphodimethyl 129.
Phosphomethyliumoxydhydrat 129.
Phosphomethyl-Triäthylium-Platinchlorid 163.
Phosphorchlorid, Einwirkung auf organische Verbindungen 60.
Phosphorsäure, Einwirkung auf organische Verbindungen 59.
— -Aethyläther 152.
Phtalaminsäure 540.
Phtalimid 540.
Phtalsäure 539.
Phycit 399.
Phyllocyanin 612.
Phylloxanthin 612.
Physetölsäure 268.
Physikalische Verhältnisse organischer Verbindungen 50.
Physostigmin 662.
Pichurimtalgsäure 244.
Picolin 665.
Pigmente 96. 600.
Pikraminsäure 460.
Pikrammoniumjodür 460.
Pikrinsäure 459.
Pikroerythrin 548.
Pikrotoxin 599.
Pimarsäure 633.
Pimelinsäure 349.
Pinakon 223.
Pine-apple-oil 231.
Piney-Talg 384.
Pinhönöl 386.
Pininsäure 633.
Pinit 403.
Piperidin 663.
Piperin 662.
Piperinsäure 663.
Pipitzahoïnsäure 610.
Pix flava 633.
Platincyanmetalle 433.
Platinocyanbaryum 434.
Platinocyankalium 434.
Platinocyanmagnesium 434.
Platinocyanwasserstoffsäure 434.
Plumbum subaceticum liquidum 211.
Polyaminbasen 79.
Polyamine 79.
Polyglycerylalkohole 395.
Polymerie 18.
Polytereben 618.

Polyläthylenalkohole 294.
Pomeranzenblüthenöl 623.
Pomeranzenöl 619.
Populin 585.
Propionamid 228.
Propionitril 419.
Propionon 228.
Propionsäure 226.
— -Anhydrid 228.
Propionsäureäther, zusammengesetzte 227.
Propionsaure Salze 227.
Propionyl 225.
Propionylchlorür 228.
Propionylhydrür 227.
Propionylverbindungen 225.
Propyl 174.
Propylal 228.
Propylaldehyd 174. 227.
Propylalkohol 174.
Propylamin 175.
Propylbenzol 479.
Propylcyanür 419.
Propylen 297.
— freies 297.
Propylenäther 299.
— einfach salzsaurer 300.
Propylenalkohol 298.
Propylenbromür 300.
Propylenchlorhydrin 300.
Propylenchlorür 299.
Propylendisulfonsäure 300.
Propylengas 297.
Propylenjodür 300.
Propylenoxychlorür 300.
Propylenoxyd 299.
Propylensulfür 300.
Propylenverbindungen 297.
Propylglycol 298.
— zweifach essigsaures 299.
Propylschwefelsäure 175.
Propylverbindungen 174.
Protagon 680.
Proteïnstoffe 697.
Protocatechusäure 542.
Pseudoamylalkohol 186.
Pseudoharnsäure 687.
Pseudobutylalkohol, primärer 179.
— tertiärer 179.
Pseudocumol 479.
Pseudomorphin 653.
Pseudopropylcarbinol 179.
Pseudoxanthin 670.
Purpursäure 686.
Purpurin 606.
Purrée 609.
Pyridin 664.
Pyridinbasen 664.
Pyrocamphresinsäure 618.
Pyrogallin 455.
Pyrogallussäure 455.
Pyroguajacin 637.
Pyrokomensäure 407.
Pyroschleimsäure 404.
Pyrotartryl 347.
Pyrotartrylsäure 347.
Pyrotartrylverbindungen 347.
Pyroterebinsäure 267.
Pyrotritarsäure 356.
Pyroxylin 559.

Q.

Quecksilber, knallsaures 428.
Quecksilberäthyl 167.
Quecksilberäthylchlorür 167.
Quecksilberäthyljodür 167.
Quecksilberäthyloxydhydrat 167.
Quecksilberallyljodür 260.
Quecksilberamylmercaptid 183.
Quecksilbercyanid 416.
Quecksilberdiäthyl 167.
Quecksilbermercaptid 159.
Quellsäure 714.
Quellsatzsäure 714.
Quercetin 588.
Quercit 403.
Quercitrin 588. 609.
Quercitron 609.

R.

Radicale 10. 73.
— einatomige 39.
— gepaarte 16.
— mehratomige 39.
— organische 10. 72.
Radicaltheorie 10.
Raffinade 576.
Ranzigwerden der Fette 390.
Rapsöl 385.
Rataffia 148.
Ratanhiagerbsäure 595.
Ratanhiaroth 595.
Rautenöl 622.
Rechtsweinsäure 356.
Resina Benzoës 634.
Resorcin 454.
Reten 552.
Rhamnoxanthin 610.
Rhodanallyl 424.
Rhodanwasserstoffsäure 422.
Rhodizonsäure 408.
Rhöadin 653.
Ricinelaïdinsäure 271.
Ricinölsäure 271.
Ricinusöl 386.
Rindstalg 386.
Roccellsäure 349.
Römisch-Kamillenöl 621.
— -Kümmelöl 621.
Rohrzucker 574.
Rosanilin 462.
Rosenöl 620.
Rosmarinöl 623.
Rothgallussäure 545.
Rottlerafarbstoff 608.
Rottlerin 608.
Rüböl 385.
Rübsenöl 385.
Rubierythrinsäure 605.
Rum 148.
Rutylverbindungen 190.

S.

Saccharate 568.
Saccharimetrie 573.
Saccharum lactis 577.
Sadebaumöl 623.
Sächsisch-Blaufärberei 610.
Säuren, aromatische 486.
— organische 73.
— einbasische 74.
— mehrbasische 74.
Safflorfarbstoffe 608.
Safflorgelb 608.
Sagapenum 638.
Sago 562.
Sal succini volatile 343.
Salbeiöl 623.
Salicin 583.
Salicylaldehyd 522.
Salicylaminsäure 524.
Salicylige Säure 522.
Salicyligsaure Salze 523.
Salicylsäure 519.
— -Anhydrid 524.
— -Methyläther 521.
— -Methyläthyläther 521.
Salicylsaure Salze 520.
Salicylursäure 525.
Saligenin 584.
Saliretin 584.
Salpetersäure, Einwirkung auf organische Verbindungen 57.
— -Aethyläther 150.
— -Amyläther 181.
— -Capryläther 190.
— -Diazobenzamid 528.
— -Methyläther 119.
— -Triglycerid 378.
Salpetrige Säure, Einwir-

Digitized by Google

kung auf organische Verbindungen 57.
Salpetrigsäure-Aethyläther 151.
— -Amyläther 181.
— -Methyläther 119.
Salzsäure-Borneoläther 627.
Sandarac 636.
Sandelholzfarbstoffe 607.
Sanguis draconis 637.
Santalin 607.
Santonin 599.
Sapo guajacinus 389.
— jalappinus 389.
— medicatus 270. 389.
— viridis 385. 389.
Sarkin 675.
Sarkosin 311.
Sassafrasöl 623.
Sauerkleesäure 331.
Sauerstoff, Einwirkung auf organische Verbindungen 54.
Scammonium 637.
Scammonolsäure 637.
Schaumweine 147.
Scheererit 642.
Schellack 635.
Schiessbaumwolle 559.
Schleimharze 631. 638.
Schleimsäure 403.
Schleimstoff 712.
Schmierseifen 385. 389.
Schminkblätter, rothe 608.
Schnellessig 209.
Schusterpech 633.
Schwefeläthyl 158.
Schwefelcyanammonium 423.
Schwefelcyanallyl 424.
Schwefelcyankalium 423.
Schwefelcyanmetalle 423.
Schwefelcyannatrium 423.
Schwefelcyanwasserstoffsäure 422.
Schwefelmethyl 122.
Schwefelsäure, Einwirkung auf organische Verbindungen 59.
— -Aethyläther 150.
— -Methyläther 119.
Schwefelwasserstoff, Einwirkung auf organische Verbindungen 61.
Schwefligsäure-Aethyläther 152.
Schweineschmalz 386.
Schweinfurter Grün 212.
Scleretinit 642.
Scoparin 610.
Scyllit 580.
Sebacinsäure 349.
Seidenleim 712.
Seifen 388.
Seignettesalz 359.
Selenaldin 217.
Senföl, ätherisches 424. 629.
— fettes 385.
Senfteig 425.
Sericin 712.
Serin 712.
Serumalbumin 702.
Serumcaseïn 706.
Sevum bovinum 386.
— ovillum 386.
Siedepunktsregelmässigkeiten organischer Verbindungen 50.
Siegellack 635.
Silber, acrylsaures 262.
— benzoësaures 495.
— buttersaures 230.
— capronsaures 238.
— crotonsaures 264.
— essigsaures 212.
— glycolsaures 307.
— hippursaures 503.
— knallsaures 428.
— oxalsaures 335.
— propionsaures 227.
— valeriansaures 235.
Silberoxyd-Harnstoff, salpetersaurer 437.
Silberoxyd-Sarkin, salpetersaures 675.
Siliciumäthyl 171.
Siliciummethyl 138.
Siliciumtetrāthyl 171.
Silicononyl, essigsaures 171.
Silicononylalkohol 171. 191.
Silico-Pelargonylalkohol 171.
Sinapin 663.
Sinapinsäure 664.
Sinapismus 425.
Sinapolin 424.
Sinkalin 664.
Slibowitza 148.
Solanicin 590.
Solanidin 590.
Solanin 589.
Sorbin 580.
Sorbinsäure 581.
Sorbit 580.
Sparteïn 648.
Sperma Ceti 245. 253.
Spiraeaöl 522. 622.
Spiritus acetico-aethereus 213.
— camphoratus 625.
— formicarum 204.
— Mindereri 211.
Spiritus nitroso-aethereus 151.
— vini 143.
— — alkoholisatus 143.
— — rectificatissimus 143.
— — rectificatus 143.
Spirsäure 519.
Spongin 712.
Sprengöl, Nobel's 378.
Springkerneröl 386.
Stärke 560.
Stärkegummi 566.
Stärkemehl 560.
Stärkesyrup 572.
Stärkezucker 568. 573.
Stannäthyle 168.
Stanndiäthyl 168.
Stanndiäthylbromid 169.
Stanndiäthylchlorid 169.
Stanndiäthyljodid 169.
Stanndiäthyljodocyanid 169
Stanndiäthyloxyd 169.
Stanndiäthylrhodanid 169.
Stannmethyle 138.
Stanntetrāthyl 169.
Stanntriäthyl 169.
Stanntriäthylbromid 169.
Stanntriäthylchlorid 169.
Stanntriäthylcyanid 169.
Stanntriäthyljodid 169.
Stanntriäthyljodür-Ammoniak 169.
Stanntriäthyloxyd 169.
Stanntriäthyloxydhydrat 169.
Stearin 380.
Stearinkerzen 246.
Stearinsäure 246.
— -Borneoläther 627.
— -Cholesterinäther 643.
— -Triglycerid 380.
Stearinsäureäther, zusammengesetzte 246.
Stearinsaure Salze 246.
Stearolsäure 269.
Stearophansäure 247.
Stearoptene 614.
Stearoxylsäure 269.
Stearylsäure 246.
Steinkohlentheerkreosot 471.
Steinöl 620.
Stibäthyliumhydroxyd 165.
Stibmethyliumchlorür 136.
Stibmethyliumoxydhydrat 135.
Stibmethyliumoxydsalze 136.
Stibmethylium-Platinchlorid 36.
Stocklack 635.

Digitized by Google

Storax 634.
Structur, chemische 37.
Strychnin 657.
— essigsaures 658.
— salpetersaures 657.
— salzsaures 658.
— schwefelcyanwasserstoffsaures 657.
— schwefelsaures 658.
— -Platinchlorid 658.
Styphninsäure 609.
Styracin 516.
Styrol 517.
Styrylalkohol 486.
Suberinsäure 349.
Substitutionstheorie 17.
Succinamid 345.
Succinaminsäure 345.
Succinimid 345.
Succinin 381.
Succinum 640.
Succinyl 341.
Succinylchlorür 345.
Succinylverbindungen 341.
Sulfäther 86.
Sulfaldehyd 220.
Sulfhydrin 394.
Sulfobenzid 458.
Sulfobenzoylhydrür 501.
Sulfobernsteinsäure 346.
Sulfobittermandelöl 501.
Sulfoessigsäure 313.
Sulfoglycolsäure 292.
Sulfonsäuren 95.
Sulfopropionsäure 321.
Sycoceryl, essigsaures 635.
Sycocerylalkohol 635.
Sycoretin 635.
Sylvinsäure 633.
Synthese organ. Verbindungen 71.
Syntonin 703.
Syrup 576.

T.

Taffia 148.
Talgsäure 246.
Talgseife 389.
Tannin 593.
Tapioca 562.
Tartarus ammoniatus 359.
— depuratus 358.
— emeticus 360.
— ferratus 360.
— natronatus 359.
— stibiatus 360.
— tartarisatus 358.
Tartrelsäure 356.
Tartronsäure 356. 361.
Tartronylharnstoff 684.
Taurin 694.
Taurocholsäure 691.
Telluräthyl 170.
Telluräthylbromür 170.
Telluräthylchlorür 170.
Telluräthyljodür 170.
Telluräthyloxyd 170.
Tellurdiäthyl 170.
Tellurmethyl 139.
Templinöl 619.
Terbene 616.
Terebinthina cocta 633.
Tereben 618.
Terebentilsäure 618.
Terebilen 618.
Terebinsäure 618.
Terecamphen 618.
Terephtalsäure 540.
Terpenalkohol 619.
Terpentin 632.
Terpentincamphor 617.
Terpentinöl 616.
— salzsaures 617.
Terpentinölfirnisse 632.
Terpentinölhydrat, flüssiges 617.
Terpin 617.
Terpinäther, einfach essigsaurer 617.
Terra foliata tartari crystallisata 210.
Tetrabromphloretin 588.
Tetracetylschleimsäure-Aethyläther 404.
Tetrachloraceton 225.
Tetrachloräthylchlorür 172.
Tetrachlorbenzol 449.
Tetrachlorbuttersäure 233.
Tetrachlorchinon 454.
Tetrachlorguajacon 453.
Tetrachlorkreoson 471.
Tetrachlorphenol 452.
Tetrachlorvaleriansäure 237.
Teträthylarsoniumhydroxyd 164.
Teträthyldiäthylendiammoniumjodür 284.
Teträthylenalkohol 296.
Teträthyliumhydroxyd 161.
Teträthyliumjodür 161.
Teträthyliumoxydhydrat 161.
Teträthyliumpentajodid 162.
Teträthyphosphoniumhydroxyd 163.
Teträthylphosphoniumjodür 163.
Teträthyliumtrijodid 162.
Tetramethylarsoniumhydroxyd 134.
Tetramethylarsoniumjodür 134.
Tetramethyldiäthylendiammoniumjodür 290.
Tetramethyliumjodür 127.
Tetramethyliumoxydhydrat 127.
Tetramethylphosphoniumhydroxyd 129.
Tetramethylphosphoniumjodür 129.
Tetramethylstiboniumhydroxyd 135.
Tetramethylstiboniumjodür 135.
Tetraminbasen 80
Tetramylen 303.
Tetranitroform 142.
Tetryl 177.
Tetrylalkohol 177.
Thebaïn 653.
Thee 672.
Theïn 671.
Theobromin 670.
Theobrominsilber 670.
Theorie der chemischen Structur 37.
Thiacetsäure 220.
Thiacetsäure-Aethyläther 220.
Thiacetsäure-Anhydrid 220.
Thialdin 217.
Thierfette 386.
Thiobenzaldin 501.
Thiobenzoësäure 497.
Thiobuttersäure 233.
Thiocyansäure 422.
— -Allyläther 424.
Thiocyansaure Salze 423.
Thiofurfurol 405.
Thionursäure 683.
Thiosinnamin 425.
Thomaszucker 576.
Thymianöl 622.
Thymoïl 480.
Thymol 480.
Thymolsulfonsäure 480.
Thymon 480.
Thymotinsäure 536.
Tinctura Benzoës 635.
Tinctura ferri acetici Klaprothi 211.
Tincturen 144.
Tolen 634.
Toluamidoessigsäure 508.
Tolubalsam 634.
Toluendiamin 474.
Toluidin 474.
Toluol 468.
Toluolschweflige Säure 473.
Toluolsulfonsäure 473.

Digitized by Google

Tolursäure 508.
Toluylsäure 508.
— -Aldehyd 509.
Tolylaldehyd 485.
Tolylalkohol 484.
Tolylchlorür 485.
Tolylsulfhydrat 485.
Traganthgummi 567.
Traubenkirschenöl 500.
Traubensäure 361.
Traubenzucker 568.
Trehala 576.
Trehalose 576.
Triacetylphloroglucin 456.
Triäthylamin 161.
Triäthylarsin 164.
Triäthylborin 168.
Triäthylenalkohol 296.
Triäthylendiamin 290.
Triäthylenoxamin 291.
Triäthylentetramin 291.
Triäthylentetrammonium-tetrabromür 290.
Triäthylentriamin 290.
Triäthylglycerin 381.
Triäthylin 381.
Triäthylphosphin 162.
Triäthylphosphinoxyd 162.
Triäthylphosphinselenid 162.
Triäthylphosphinsulfid 162.
Triäthylrosanilin 462.
Triäthylstannmethyl 170.
Triäthylstibin 165.
Triäthylstibinbromür 165.
Triäthylstibinchlorür 165.
Triäthylstibinjodür 165.
Triäthylstibinoxyd 165.
Triäthylstibinsulfid 165.
Triäthylsulfinchlorid 159.
Triäthylsulfinhydrat 159.
Triäthylsulfinhydroxyd 159.
Triäthylsulfinjodür 159.
Triäthylsulfin-Platinchlorid 159.
Triallylamin 261.
Triaminbasen 80.
Triamylen 302.
Triamylstibin 185.
Triamylstibinbromür 185.
Triamylstibinchlorür 185.
Triamylstibinjodür 185.
Triamylstibinoxyd 185.
Triamylstibinsulfür 185.
Tribenzylamin 484.
Tribromaldehyd 225.
Tribromaloïn 597.
Tribrommesitylol 479.
Tribromessigsäure 225.
Tribromhydrin 391.
Tribromnitroform 142.
Tribromphloretin 588.
Tribromrosenöl 475.
Tributtersäure-Glycerylâther 379.
Tributyrin 379.
Tricapropylamin 188.
Tricaproyläthyliumjodür 188.
Tricarballylsäure 370.
Tricetylamin 193.
Trichloracetamid 225.
Trichloraceton 225.
Trichloracetylchlorür 225.
Trichloracetylphosphin 225.
Trichloraldehyd 225.
Trichlorbenzol 449.
Trichlorchinon 454.
Trichloressigsäure 224.
Trichlorhydrin 391.
Trichlormethylsulfonsäure 123.
Trichlornitroform 142.
Trichlorphenol 452.
Trichlorphtalsäure 540.
Trichlortoluol 469.
Trichlorvaleriansäure 237.
Trichlorxylol 475.
Tricyansäure 426.
Tricymylamin 486.
Triessigsäure-Glyceryläther 378.
Triglyceride 377.
Triglycerylalkohol 395.
Triglycolamidosäure 224. 312.
Trimesinsäure 544.
Trimethylamin 126.
Trimethylaminalaun 126.
Trimethylarsin 134.
Trimethylcarbinol 179.
Trimethylcarbinoljodür 179.
Trimethylessigsäure 237.
Trimethylphosphin 128.
— chlorwasserstoffsaures 129.
— -Platinchlorid 129.
Trimethylphosphinoxyd 128.
Trimethylstannäthyl 170.
Trimethylstibin 135.
Trinitroacetonitril 429.
Trinitrocellulose 560.
Trinitroform 142.
Trinitrokresol 474.
Trinitromonoxybenzol 459.
Trinitrophenol 459.
Trinitrophenylsäure 459.
Trinitrophlorol 476.
Trinitrotoluol 474.
Trioleïn 380.
Trioxybenzol 455.
Tripalmitin 379.
Tristearin 380.
Trisulfhydrin 393.
Trityl 174.
Tritylalkohol 174.
Tritylamin 175.
Tritylschwefelsäure 175.
Trivalerin 379.
Tropasäure 535. 660.
Tropin 661.
Tschigam 579.
Türkischrothfärberei 606.
Turnbull's Blau 433.
Typen, abgeleitete 21. 22.
— Combinationstypen 23.
— gemischte 21. 23.
— Grundtypen 21. 22.
— Haupttypen 21. 22.
— multiple 21. 22.
Typentheorie nach Gerhardt und Williamson 19.
— Mängel derselben 37.
Tyrosin 677.

U.

Ueberchlorsäure-Aethyläther 152.
Uebermilchsaure Salze 317.
Ulmin 714.
Ulminsäure 714.
Umbelliferon 600.
Umbellsäure 543.
Unschlitt 386.
Unterchlorige Säure, Einwirkung auf organische Verbindungen 62.
Unterhefe 570.
Uramil 686.
Urethan 443.
Usninsäure 549.
Uvitinsäure 541.

V.

Valalanin 326.
Valeral 236.
Valeraldehyd 236.
— -Ammoniak 236.
Valeraldin 236.
Valeramid 237.
Valeriansäure 234.
— optisch active 237.
Valeriansäureäther, zusammengesetzte 235.
Valeriansaure Salze 235.
Valerolactinsäure 326.
Valerolactylverbindungen 325.
Valeron 236.
Valeronitril 419.

Digitized by Google

Valeryl 234.
Valerylchlorür 237.
Valerylen 399.
Valerylhydrür 236.
Valerylsäure 234.
Valerylverbindungen 234.
Veratrin 660.
Verseifung 388.
Verwesung 67.
Vinyl 258.
Vinylalkohol 258.
Vinylverbindungen 258.
Violursäure 687.
Viridinsäure 595.
Vogesensäure 361.
Volumenverhältnisse organischer Verbindungen 51.
Vulpinsäure 549.

W.

Wachholderöl 619.
Wachsarten 252.
Wärme, Einwirkung auf organische Verbindungen 65.
Waldwolle 559.
Wallrath 245. 253.
Wasserstoff, Einwirkung des nascirenden auf organische Substanzen 60.
Wau 609.
Weichharze 631. 632.
Wein 147.
Weinessig 208.
Weingeistfirnisse 532.
Weinöl, schweres 150.
Weinsäure 356.
— -Anhydrid 356.
— inactive 363.
— linksdrehende 362.
Weinsaure Salze 358.
Weinstein 359.
Weinsteinsäure 356.
Wermuthöl 623.
Wintergrünöl 521. 622.
Wismuthmonoäthyl 167.
Wismuthmonäthylchlorür 167.
Wismuthmonäthyljodür 167.
Wismuthmonäthyloxyd 167.
Wismuthtriäthyl 167.
Wurmsamenöl 623.

X.

Xanthicoxyd 669.
Xanthin 669.
— -Silberoxyd 669.
Xanthogensäure 159. 444.
Xanthoproteïnsäure 699.
Xanthorhamnin 610.
Xanthorhoeaharz 637.
Xenol 475.
Xylendiamin 477.
Xyletinsäure 533.
Xylidin 476.
Xyloïdin 561. 563.
Xylol 474.
Xylolschweflige Säure 476.
Xylolsulfonsäure 476.
Xyloretin 642.
Xylylphenol 475.
Xylylsäure 510.

Z.

Zersetzung organischer Verbindungen durch chemische Agentien 54.
— spontane, Bedingungen für ihr Eintreten 70.
Ziegelthee 673.
Zimmtalkohol 486.
Zimmtöl 516. 620.
Zimmtsäure 514.
— -Aldehyd 516.
— -Anhydrid 517.
— -Benzyläther 633.
— -Styryläther 516.
Zincum cyanatum 416.
Zink, Einwirkung auf organische Substanzen 63.
— fleischmilchsaures 322.
— milchsaures 316.
— valeriansaures 235.
Zinkäthyl 166.
Zinkamyl 185.
Zinkmethyl 136.
Zinnäthyle 168.
Zinnmethyle 138.
Zucker 567.
Zuckerkali 575.
Zuckerkalk 575.
Zuckerrohrwachs 253.
Zuckersäure 405.
Zuckerschwefelsäure 569.
Zwetschenbranntwein 148.

Digitized by Google

Berichtigungen.

S. 20 Z. 8 v. o. lies 1 At. H gegen Aethyl, statt gegen 1 At. Aethyl.
S. 22 Z. 14 v. o. lies 1 Mol. Wasserstoff, statt 2 Mol. Wasserstoff.
S. 29 Z. 6 v. o. lies Na_2, statt Na.
S. 40 Z. 15 v. o. lies $\left\{\begin{matrix} C H_3 \\ \Theta H \end{matrix}\right.$, statt $\left\{\begin{matrix} C H_3 \\ C \Theta \end{matrix}\right.$.
S. 75 Z. 2 v. o. lies $\left.\begin{matrix} C_6 H_5 \Theta_4''' \\ M_2 H \end{matrix}\right\} \Theta_3$, statt $\left.\begin{matrix} C_6 H_5 \Theta_4''' \\ M_2 H_2 \end{matrix}\right\} \Theta_3$.
S. 79 Z. 5 v. u. lies $\left.\begin{matrix} C_2 H_4'' \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$, statt $\left.\begin{matrix} C_2 N_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$.
S. 113 Z. 13 v. u. lies Verwandtschaftseinheiten, statt Volumeinheiten.
S. 131 Z. 2 u. ff. v. o. lies $N(C H_3')_3 \; C H_3 J$, statt $N(C H_3)_3 H J$,
$P(C H_3)_3 \; C H_3 J$, statt $P(C H_3)_3 H J$,
$As(C H_3)_3 C H_3 J$, statt $As(C H_3)_3 H J$,
$Sb(C H_3)_3 C H_3 J$, statt $Sb(C H_3)_3 H J$.
S. 135 Z. 9 v. u. lies $(C H_3)_3 \; Sb \, C H_3 J$, statt $(C H_3)_3 Sb H J$.
S. 167 Z. 15 v. o. lies $Hg(C_2 H_5')_2$, statt $Hg(C_2 H_5')_2$.
S. 169 Z. 22 v. u. lies $Sn_2 \begin{matrix} (C_2 H_5')_3 \\ (C_2 H_5')_3 \end{matrix} \Theta$, statt $Sn \begin{matrix} (C_2 H_5')_3 \\ (C_2 H_5')_3 \end{matrix} \Theta$.
S. 206 Z. 12 v. u.

lies $\left.\begin{matrix} C_2 H_3 \Theta' \\ Ca'' \\ C H \Theta' \end{matrix}\right\} \Theta_2 = \left.\begin{matrix} C_2 H_3 \Theta' \\ H \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C \Theta'' \\ Ca'' \end{matrix}\right\} \Theta_2$,

statt $\left.\begin{matrix} C_2 H_3 \Theta' \\ Ca'' \\ C H \Theta' \end{matrix}\right\} \Theta_2 + \left.\begin{matrix} C_2 H_3 \Theta' \\ H \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C \Theta'' \\ Ca'' \end{matrix}\right\} \Theta_2$.

S. 219 Z. 17 v. o. lies $Si Cl_4 + 4 (C_2 H_4 \Theta_2) = Si \Theta_4 (C_2 H_3 \Theta)_4 + 4 H Cl$,
statt $Si Cl_4 + 4 (C_2 H_4 \Theta_2) + Si \Theta_4 (C_2 H_3 \Theta)_4 + 4 HCl$.
S. 219 Z. 10 v. u. lies $H_2 \Theta_2$, statt $H_2 \Theta$.
S. 228 Z. 6 v. u. lies Monobrompropionsäure, statt Monopropionsäure.
S. 233 Z. 15 v. u. lies Oxybuttersaures Silber, statt Oxylbuttersaures Silber.

S. 255 Z. 17 v. o. lies statt

S. 267 Z. 2 v. o. lies phosphoriger Säure, statt phosphoriger Salzsäure.
S. 269 Z. 14 v. u. lies $\text{Ꞓ}_{18}H_{34}\Theta_{3}$, statt $\Theta_{18}H_{34}\Theta_{3}$.
S. 285 Z. 12 v. u. lies Aethylenoxychlorür, statt Aethylenchlorür.
S. 329 Z. 15 v. o. lies 249, statt 244.
S. 329 Z. 10 v. u. lies $\text{Ꞓ}_{n}H_{2n-2}\Theta_{4}$, statt $\text{Ꞓ}_{n}H_{2n-2}O_{4}$.
S. 338 Z. 13 v. o. lies $\text{Ꞓ}_{2}N_{2} + 2H_{2}\Theta$, statt $\text{Ꞓ}_{2}N_{2} + 2H\Theta$.
S. 339 Z. 7 v. o. lies $\text{Ꞓ}_{5}H_{6}\Theta_{8}$, statt $\text{Ꞓ}_{5}H_{6}H_{8}$.
S. 367 Z. 9 v. o. lies $\text{Ꞓ}_{2}H_{2}$, statt $C_{2}H_{2}$.
S. 409 in der Ueberschrift lies Dritter Abschnitt, statt Vierter Abschnitt.
S. 442 Z. 7 v. u. lies zwei Molecüle, statt zwei Atome.
S. 446 ist zu Anfang der Seite hinzuzufügen: Vierter Abschnitt.
S. 455 Z. 5 v. o. lies Metajodphenol, statt Methajodphenol.
S. 466 Z. 11 v. o. lies auseinanderzuhalten, statt auseinandergehalten.
S. 466 Z. 19 v. o. lies Benzolrestes, statt Benzols.
S. 481 Z. 4 v. o. lies Laurol, statt Lamol.
S. 491 Z. 6 v. o. lies Benzoësäurereihe, statt Benzoësäure.
S. 512 Z. 13 v. o. lies $2(\text{Ꞓ}_{10}H_{12}\Theta) + KH\Theta = \text{Ꞓ}_{10}H_{11}K\Theta_{2} + \text{Ꞓ}_{10}H_{14}\Theta$, statt $\text{Ꞓ}_{10}H_{12}\Theta + KHO = \text{Ꞓ}_{10}H_{11}K\Theta_{2} + \text{Ꞓ}_{10}H_{14}\Theta$.
S. 527 Z. 16 v. o. schalte nach Diamidobenzoësäure ein: $\text{Ꞓ}_{7}H_{4}(NH_{2})_{2}\Theta_{2}$.
S. 541 Z. 12 v. u. lies Uvitinsäure, statt Univitinsäure.
S. 557 ist zu Anfang der Seite hinzuzufügen: Fünfter Abschnitt.

Digitized by Google

Digitized by Google

345·2

YD 10869

M 9882

THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY

Digitized by Google

Digitized by Google